

NGUYEN TINH DUNG

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH 1

Cân bằng ion trong dung dịch



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

0904.223.288. Mạc - ĐH Hoá

Hà Nội 02/06

Nguyễn Thị Thanh

GS. TS NGUYỄN TINH DUNG

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH 1

CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Mã số: 01.01.21/411. ĐH 2005

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU

Giáo trình Hoá học Phân tích giảng dạy cho sinh viên ngành Hoá học, chuyên môn 1 các trường Cao đẳng Sư phạm (CĐSP) gồm các học phần sau đây:

Học phần 1: Lí thuyết cân bằng ion trong dung dịch.

Học phần 2: Thực hành nghiên cứu phản ứng ion trong dung dịch.

Học phần 3: Các phương pháp định lượng hoá học.

Học phần 4: Thí nghiệm phân tích định lượng.

Học phần 1 cung cấp những cơ sở lí thuyết về cân bằng ion nhằm giúp sinh viên nắm được quy luật về tương tác ion trong dung dịch, từ đó giúp hiểu được bản chất của các phản ứng vô cơ xảy ra trong dung dịch nước.

Phần lí thuyết này được minh hoạ trong phần thực hành ở học phần 2. Đồng thời cũng được vận dụng để xây dựng cơ sở lí thuyết về phân tích định lượng sẽ được trình bày trong học phần 3 và 4.

Toàn bộ kiến thức lí thuyết của giáo trình Hoá học Phân tích, trong đó lí thuyết cân bằng ion là then chốt, nhằm đạt các yêu cầu:

– Tạo cho sinh viên tiềm lực để hiểu sâu sắc các kiến thức vô cơ, đại cương cần cho việc giảng dạy Trung học cơ sở.

– Rèn luyện cho sinh viên năng lực tư duy, khả năng vận dụng linh hoạt kiến thức cơ bản để lí giải các tình huống phức tạp.

– Rèn luyện năng lực tự học, thói quen độc lập nghiên cứu, làm việc nghiêm túc, sáng tạo, ý thức tổ chức kỉ luật, tính trung thực, khách quan trong học tập là những phẩm chất hết sức cần thiết của người thầy.

– Cung cấp kiến thức nền tảng để có thể hoàn thành chương trình Đại học Sư phạm (ĐHSP) theo yêu cầu liên thông giữa CĐSP và ĐHSP.

Giáo trình ***Hoá học Phân tích 1*** bổ sung và hoàn thiện giáo trình tham khảo [1] cho phù hợp với yêu cầu của chương trình mới, được xây dựng theo các nguyên tắc sau đây:

1. Cung cấp các định luật cơ bản của Hoá học áp dụng cho hệ các chất điện li trong dung dịch nhằm trang bị cho người học công cụ cần thiết để dự đoán, giải thích bán định lượng và định lượng các hiện tượng xảy ra trong dung dịch chất điện li.

2. Xem xét các loại phản ứng chính xảy ra trong dung dịch: phản ứng axit – bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng oxi hoá – khử, phản ứng tạo hợp chất ít tan và cân bằng phân bố chất tan giữa hai pha không trộn lẫn.

3. Việc trình bày các phản ứng được tiến hành bắt đầu từ việc cung cấp các khái niệm cơ bản, mô tả định tính hiện tượng, lí giải trên cơ sở tính toán bán định lượng và định lượng chặt chẽ.

Hiện tượng hoá học xảy ra trong dung dịch thường rất phức tạp. Một mặt, phải làm cho người đọc biết cách mô tả đầy đủ hiện tượng, mặt khác, phải tạo được các tình huống để có thể đơn giản bớt các quá trình phụ và có thể vận dụng các định luật cơ sở đã học để lí giải dễ dàng và nhanh chóng nhằm minh hoạ được các quy luật lí thuyết.

Trong mỗi chương đều có *phần mở đầu* nêu yêu cầu và trọng tâm của chương. Sau *phần nội dung* có *phần tóm tắt chương* nhằm giúp người học xác định những nội dung chủ yếu của chương và hướng dẫn cách học. Nội dung lí thuyết có *yêu cầu nâng cao*, giúp cho sinh viên tham khảo được đánh dấu ★. Trong mỗi chương đều cho nhiều ví dụ có lời giải tỉ mỉ để minh hoạ lí thuyết, vì vậy *các bài tập ở cuối mỗi chương* là những bài tập minh hoạ kiến thức cơ bản nhưng ít nhiều đã mang tính chất vận dụng.

Để học tốt giáo trình này, người học cần đọc kĩ các nội dung lí thuyết, làm cẩn thận các ví dụ đã cho và sau mỗi phần lí thuyết lại làm các bài tập tương ứng đã cho ở cuối chương. Các bài tập có cho đáp số hoặc hướng dẫn giải có đánh dấu *. Các bài tập nâng cao có đánh dấu ★.

Khi làm bài tập nếu cần thiết phải có các hằng số cân bằng thì phải tra cứu ở các bảng hằng số đã cho ở phần Phụ chương.

Có thể kiểm tra kết quả giải các bài tập có cho ở cuối sách.

Đối với các ngành học khác có Hoá học là chuyên môn 2, sẽ có giáo trình Hoá học Phân tích được biên soạn riêng phù hợp với chương trình quy định. Trong khi chờ đợi, bạn đọc có thể tham khảo từng phần của giáo trình này kết hợp với phần phân tích định lượng ở tài liệu tham khảo [15].

Tác giả xin chân thành cảm ơn Giáo sư, Tiến sĩ Trần Tứ Hiếu, khoa Hoá học trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; Tiến sĩ Đào Thị Phương Diệp, khoa Hoá học ĐHSP Hà Nội, đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu cho tác giả trong quá trình thẩm định sách.

Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng chí ở Dự án Đào tạo giáo viên Trung học cơ sở, các đồng chí biên tập của nhà xuất bản ĐHSP đã giúp đỡ hoàn thành bản thảo cuốn sách này.

TÁC GIẢ

Chương 1

CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC ÁP DỤNG CHO CÁC HỆ TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

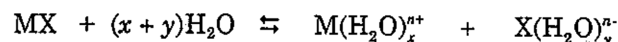
Trong dung dịch nước, hầu hết các chất vô cơ và các axit và bazơ hữu cơ đều là những chất điện li. Để tìm hiểu phản ứng xảy ra trong dung dịch nước, điều quan trọng là phải nắm được quy luật tương tác giữa các chất điện li. Muốn vậy, phải hiểu và vận dụng được các định luật cơ bản của Hoá học áp dụng cho hệ các chất điện li trong dung dịch. Đó là các định luật bảo toàn vật chất (bảo toàn nồng độ ban đầu, bảo toàn điện tích), định luật hợp thức, định luật tác dụng khối lượng. Các định luật này sẽ được vận dụng khi xem xét các loại cân bằng xảy ra trong dung dịch như cân bằng axit – bazơ, cân bằng tạo phức, cân bằng oxi hoá – khử, cân bằng tạo hợp chất ít tan, cân bằng phân bố chất tan giữa hai pha không trộn lẫn.

§1. TRẠNG THÁI CÁC CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

1. CHẤT ĐIỆN LI VÀ SỰ ĐIỆN LI

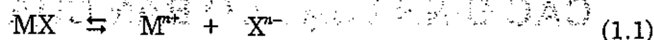
Khi hoà tan các chất có liên kết ion hoặc liên kết cộng hoá trị có cực vào trong dung môi phân cực (ví dụ nước, rượu...) thì do sự tương tác với các phân tử lưỡng cực của dung môi mà các phân tử chất tan sẽ phân li hoàn toàn hoặc một phần thành các ion mang điện tích ngược dấu, tồn tại dưới dạng ion sonvat hoá (đối với dung môi nước là ion hiđrat hoá). *Các chất có khả năng phân li thành các ion được gọi là chất điện li*, và *quá trình phân li thành ion được gọi là quá trình điện li.*

Ví dụ, khi hoà tan chất điện li MX vào nước:



$$MX + (x+y)H_2O \leftrightarrows M(H_2O)_x^{n+} + X(H_2O)_y^{n-}$$

Thông thường ta không biết chính xác số phân tử nước x, y trong các ion hiđrat hoá nên người ta biểu diễn sự phân li theo sơ đồ đơn giản:



$$MX \leftrightarrows M^{n+} + X^{n-} \qquad (1.1)$$

với ngầm hiểu là M^{n+}, X^{n-} chỉ các ion hiđrat hoá. Mức độ phân li thành ion của các chất điện li phụ thuộc bản chất của các chất điện li và bản chất của dung môi. *Ví dụ:* HCl trong nước là chất điện li mạnh, còn trong axit axetic lại là chất điện li yếu.

2. ĐỘ ĐIỆN LI VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN LI

Để đặc trưng định lượng sự phân li của các chất điện li, người ta dựa vào độ điện li α và hằng số điện li K.

2.1. Độ điện li α là tỉ số giữa số *mol n* của chất đã phân li thành ion với *tổng số mol* n_0 của chất tan trong dung dịch:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \qquad (1.2)$$

Nếu chia cả hai số hạng của biểu thức (1.2) cho thể tích V của dung dịch thì:

$$\alpha = \frac{\text{Nồng độ chất đã phân li}}{\text{Tổng nồng độ chất điện li}} \qquad (1.3)$$

Ví dụ, đối với chất điện li MX phân li theo (1.1) ta có:

$$\alpha = \frac{[M^{n+}]}{C_{MX}} = \frac{[X^{n-}]}{C_{MX}} \qquad (1.4)$$

Ở đây $[M^{n+}]$, $[X^{n-}]$ là nồng độ tương ứng của các ion M^{n+} và X^{n-} do MX phân li ra.

Từ (1.4) ta thấy nồng độ chất đã phân li bằng tích nồng độ chất điện li với độ điện li:

$$[M^{n+}] = [X^{n-}] = \alpha C_{MX} \qquad (1.5)$$

α có các giá trị dao động từ 0 đến 1: $0 \le \alpha \le 1$;

$\alpha = 0$ đối với chất không điện li;

$\alpha = 1$ đối với chất điện li hoàn toàn.

2.2. Hằng số điện li

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (1.1) ta có:

$$K^c = \frac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]} \qquad (1.6)$$

Ở đây [i] chỉ nồng độ của cấu tử i trong dung dịch ở trạng thái cân bằng.

K^c là hằng số điện li nồng độ, phụ thuộc vào bản chất của chất điện li, vào dung môi, vào nhiệt độ. Trong dung dịch loãng, K^c không phụ thuộc nồng độ chất điện li.

Thay (1.5) vào (1.6) và chú ý rằng:

$$[MX] = C_{MX} - [M^{n+}] = C_{MX} - \alpha C_{MX} = C(1-\alpha)$$

Ta có:

$$\frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = K^c$$

Suy ra:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K^c}{C} \qquad (1.7)$$

Với $\alpha << 1$ thì

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^c}{C}} \qquad (1.8)$$

Từ biểu thức (1.8) ta thấy:

– Độ điện li tỉ lệ thuận với hằng số phân li K. Nếu hằng số phân li càng lớn thì chất điện li càng mạnh, phân li càng nhiều. Nếu K càng bé thì chất điện li càng yếu, càng ít phân li.

– Độ điện li tỉ lệ nghịch với nồng độ. Đối với một chất nhất định (K không đổi) thì trong dung dịch càng loãng, chất điện li phân li càng nhiều.

3. PHÂN LOẠI CHẤT ĐIỆN LI

3.1. Chất điện li mạnh và chất điện li yếu

Căn cứ vào độ điện li và hằng số điện li mà người ta quy ước phân biệt ra các chất điện li mạnh và các chất điện li yếu.

Trong dung dịch nước, các *chất điện li mạnh* gồm:

– Một số axit vô cơ: HCl, HBr, HI, HSCN, HNO_3, $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2SO_4 (nấc 1)...

– Các bazơ kiềm và kiềm thổ: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$.

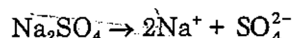
– Hầu hết các muối tan.

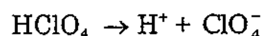
Các chất còn lại thuộc loại chất điện li yếu hoặc trung bình. *Nước là chất điện li vô cùng yếu.*

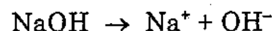
3.2. Biểu diễn trạng thái chất điện li trong dung dịch

Để cụ thể hoá mức độ phân li của các chất, người ta quy ước:

• *Các chất điện li mạnh* phân li hoàn toàn, được biểu diễn bằng một mũi tên hướng từ trái (ghi công thức phân tử của chất điện li) sang phải (ghi công thức các ion tương ứng). *Ví dụ*, trong nước sự phân li của Na_2SO_4, $HClO_4$, NaOH được biểu diễn như sau:

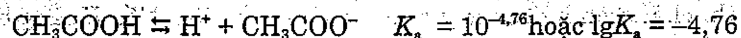

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$


$$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$$


$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

• *Các chất điện li yếu* phân li một phần, được biểu diễn bằng dấu cân bằng thuận nghịch (⇆) giữa các phân tử không phân li và các ion của chất điện li. Để đặc trưng định lượng hơn, người ta ghi thêm giá trị K hoặc $\lg K$ ở bên phải cân bằng phân li.

Ví dụ:


$$CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,76} \text{ hoặc } \lg K_a = -4,76$$

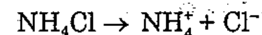

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14} \text{ hoặc } \lg K_w = -14$$


$$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3 \quad K = 10^{-7,24} \text{ hoặc } \lg K = -7,24$$

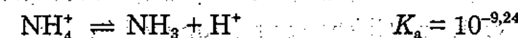
Đôi khi người ta cũng sử dụng đại lượng $pK = -\lg K$. Dĩ nhiên pK càng lớn, chất điện li càng yếu, càng ít phân li.

Ví dụ 1.1: Biểu diễn sự phân li của NH_4Cl trong dung dịch nước. Biết $pK_{NH_4^+} = -\lg K_a = 9,24$.

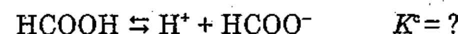
– NH_4Cl là muối, phân li hoàn toàn:


$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Ion NH_4^+ có $pK_a = 9,24$ là chất điện li yếu:


$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$$

Ví dụ 1.2: Trong dung dịch nước, axit fomic HCOOH 2,00*M* ion hoá 0,95%. Tính pK^c của HCOOH.


$$HCOOH \leftrightarrows H^+ + HCOO^- \qquad K^c = ?$$

$$\alpha = \frac{[HCOOH^-]}{C_{HCOOH}} = \frac{x}{2} = \frac{0,95}{100} = 0,0095$$

Suy ra $[HCOO^-] = [H^+] = x = 2.0,0095 = 1,90.10^{-2}$

$[HCOOH] = 2 - x = 2 - 1,9.10^{-2} = 1,981$

$$K^c = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{(1,9.10^{-2})^2}{1,981} = 1,82.10^{-4}$$

Có thể áp dụng công thức (1.7) và suy ra:

$$K^c = C.\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 2.\frac{(0,0095)^2}{1-0,0095} = 1,82.10^{-4}$$

$pK^c = -\lg 1,82.10^{-4} = 3,74.$

4. DỰ ĐOÁN ĐỊNH TÍNH CHIỀU HƯỚNG PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

4.1. Nguyên tắc chung

Bản chất phản ứng giữa các chất điện li là phản ứng giữa các ion. Về nguyên tắc, khi tham gia phản ứng, các ion kết hợp với nhau (hoặc tương

tác với nhau) để tạo thành các sản phẩm kết hợp mới tương ứng với giá trị xác định của hằng số cân bằng *K* của phản ứng. Nếu *K* rất lớn thì phản ứng được coi là xảy ra hoàn toàn. Nếu *K* vô cùng bé thì coi như phản ứng không xảy ra.

Trong mọi trường hợp khác thì mức độ xảy ra của phản ứng phụ thuộc giá trị hằng số cân bằng và nồng độ của các chất phản ứng.

4.2. Các trường hợp không có phản ứng xảy ra

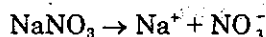
Khi các sản phẩm có thể tạo thành là chất điện li mạnh thì phản ứng không xảy ra vì các sản phẩm kết hợp ion sẽ phân li hoàn toàn trở lại thành các ion ban đầu. Ví dụ, NaCl không phản ứng với KNO_3:


$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$


$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$

vì sản phẩm có thể tạo thành là KCl và $NaNO_3$ lại phân li hoàn toàn thành các ion ban đầu:


$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

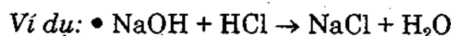

$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$

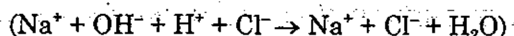
4.3. Các trường hợp có phản ứng xảy ra

a. Phản ứng tạo thành các sản phẩm ít phân li

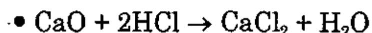
– Phản ứng tạo thành H_2O ít phân li

Ví dụ, phản ứng giữa axit và hiđroxit, oxit bazơ và axit, oxit axit và bazơ kiềm.

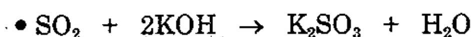

Ví dụ: • $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

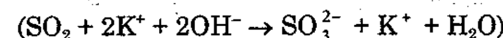

$(Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O)$

Phương trình phản ứng ion: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$


• $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

Phương trình phản ứng ion: $CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$

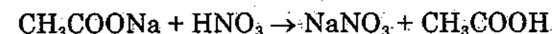

• $SO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$

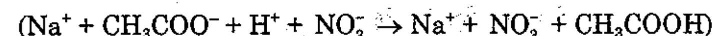

$(SO_2 + 2K^+ + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + K^+ + H_2O)$

Phương trình phản ứng ion: $SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

– Phản ứng tạo thành các axit ít phân li

Ví dụ, phản ứng giữa một axit mạnh và một muối của axit yếu hơn:


$CH_3COONa + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + CH_3COOH$


$(Na^+ + CH_3COO^- + H^+ + NO_3^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + CH_3COOH)$

Phương trình phản ứng ion: $H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$

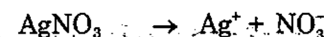
– Phản ứng tạo thành các phức chất ít phân li

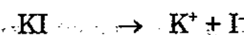
Ví dụ: $CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-}$

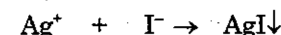
Phương trình phản ứng ion: $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$.

b. Phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan

Ví dụ: $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$


$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$


$KI \rightarrow K^+ + I^-$


$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$

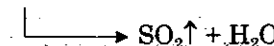

$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + K^+ + NO_3^-$

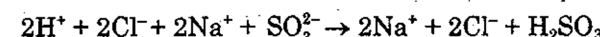
Phương trình phản ứng ion: $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$

(dấu ↓ chỉ kết tủa ít tan)

c. Phản ứng kèm theo sự thoát chất khí

Ví dụ: $2HCl + Na_2SO_3 \rightarrow 2NaCl + H_2SO_3$


$\rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$


$2H^+ + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_3^{2-} \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + H_2SO_3$

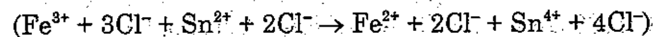

$\rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$

Phương trình phản ứng ion: $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$

Ở đây, mới đầu là sự tạo thành axit sunfurơ H_2SO_3 ít phân li, ít bền, tự phân huỷ thành SO_2 bay ra và H_2O, do đó phản ứng xảy ra càng mạnh hơn.

d. Phản ứng kèm theo sự thay đổi trạng thái oxi hoá

Ví dụ: $FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow FeCl_2 + SnCl_4$


$(Fe^{3+} + 3Cl^- + Sn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^- + Sn^{4+} + 4Cl^-)$


$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$


$2 \times | Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

Phương trình phản ứng ion: $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

Phản ứng xảy ra được do sự tạo thành các trạng thái oxi hoá khác với các trạng thái ban đầu.

Để đánh giá định lượng mức độ xảy ra giữa các phản ứng cần dựa vào các định luật cơ bản của Hoá học: định luật hợp thức, các định luật bảo toàn vật chất và định luật tác dụng khối lượng.

§2. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC ÁP DỤNG CHO CÁC HỆ TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

1. ĐỊNH LUẬT HỢP THỨC (TỈ LƯỢNG)

1.1. Toạ độ phản ứng

Đối với một phản ứng đã cho thì tỉ số giữa độ biến đổi *mol* Δn_i (hay độ biến đổi nồng độ *mol* ΔC_i, nếu thể tích hỗn hợp phản ứng là không đổi) với hệ số hợp thức ν_i của cấu tử tương ứng là giống nhau đối với mọi chất phản ứng.

Tỉ số này được gọi là *toạ độ phản ứng* ξ :

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad (1.9)$$

hoặc
$$x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i} \qquad (1.10)$$

Từ (1.9) và (1.10) ta rút ra độ biến đổi số *mol* Δn_i (hoặc độ biến đổi nồng độ ΔC_i) của cấu tử tham gia phản ứng:

$$\Delta n_i = \xi \nu_i \qquad (1.11)$$

$$\Delta C_i = x \nu_i \qquad (1.12)$$

Từ (1.11) và (1.12) ta thấy Δn (ΔC) càng lớn khi toạ độ phản ứng càng lớn. Như vậy toạ độ phản ứng đặc trưng cho mức độ hoàn toàn của phản ứng.

Nếu kí hiệu n_i^0; (hoặc C_i^0) là số *mol* (hoặc nồng độ) ban đầu (trước khi phản ứng xảy ra) thì số *mol* n_i (hoặc nồng độ C_i) của chất sau khi phản ứng xảy ra là:

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i \qquad (1.13)$$

$$C_i = C_i^0 + \Delta C_i$$

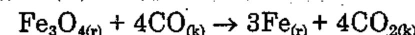
Ở đây, Δn_i, $\Delta C_i < 0$ đối với các chất đầu và Δn_i, $\Delta C_i > 0$ đối với các chất tạo thành sau phản ứng.

Để cho tiện, ta *quy ước đặt* ν_i *có dấu âm đối với các chất đầu và* ν_i *có dấu dương đối với các chất cuối.*

Ví dụ 1.3: Xét phản ứng $Fe_3O_{4(r)} + 4CO_{(k)} \rightarrow 3Fe_{(r)} + 4CO_{2(k)}$

Từ 0,2 *mol* Fe_3O_4 và 0,5 *mol* CO tạo ra được 0,3 *mol* Fe.

Hãy tính số *mol* của các cấu tử khác tại thời điểm đó.


$Fe_3O_{4(r)} + 4CO_{(k)} \rightarrow 3Fe_{(r)} + 4CO_{2(k)}$

	Fe_3O_4	CO	Fe	CO_2
Hệ số hợp thức, ν_i	–1	–4	3	4
Số *mol* ban đầu, n_i^0	0,2	0,5	0	0
Số *mol* sau phản ứng, n_i	?	?	0,3	?
Độ biến đổi số *mol*, Δn_i	–0,1.1	–0,1.4	0,3	0,1.4

Toạ độ phản ứng: $\xi = \frac{0,3}{3} = 0,1$ (tính đối với Fe)

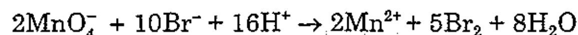
Độ biến đổi số *mol*: $\Delta n_{CO_2} = 0,1.4 = 0,4$; $\Delta n_{CO} = 0,1.(-4) = -0,4$;

$\Delta n_{Fe_3O_4} = 0,1.(-1) = -0,1.$

Số *mol* sau phản ứng: $n_{CO_2} = 0,4$; $n_{CO} = 0,5 - 0,4 = 0,1$;

$n_{Fe_3O_4} = 0,2 - 0,1 = 0,1$; $n_{Fe} = 0,3$.

Ví dụ 1.4: $KMnO_4$ phản ứng với KBr theo phương trình:



$$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O$$

Nồng độ các chất trước phản ứng:

$$C^0_{KMnO_4} = 0,050M;\ C^0_{KBr} = 0,200M;\ C^0_{H^+} = 0,80M.$$

Tính nồng độ các ion trong dung dịch khi nồng độ Br_2 bằng $0,008M$.

Toạ độ phản ứng $x = \dfrac{\Delta C_{Br_2}}{5} = \dfrac{0,0080}{5} = 0,0016$



	$2MnO_4^-$	+ $10Br^-$	+ $16H^+$	$\rightarrow 2Mn^{2+}$	+ $5Br_2$	+ $8H_2O$
C^0	0,050	0,200	0,80			
ΔC	–0,0016.2	0,0016.10	–0,0016.16	0,0016.2	0,0016.5	
C	0,0468	0,184	0,774	0,0032	0,0080	

Vậy: $C_{MnO_4^-} = 0,0468M$; $C_{Br^-} = 0,184M$; $C_{H^+} = 0,774M$; $C_{Mn^{2+}} = 0,0032M$.

1.2. Toạ độ cực đại

• Đối với một cấu tử phản ứng hiệu suất tham gia phản ứng đạt cực đại khi số *mol* hoặc nồng độ (còn lại) của cấu tử này triệt tiêu ($n = 0$ hoặc $C = 0$). Ta nói toạ độ của cấu tử đó đạt giá trị cực đại.

Đối với cấu tử i:

$$\xi_i = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Khi $n_i \rightarrow 0$ thì $\xi_i \rightarrow (\xi_i)_{max} = \dfrac{-n_i^0}{\nu_i}$ hoặc

$$C_i \rightarrow 0 \text{ thì } x_i \rightarrow (x_i)_{max} = \frac{-C_i^0}{\nu_i}$$

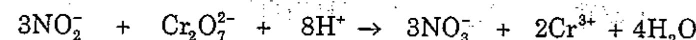
Bởi vì đối với các chất phản ứng (chất đầu) $\nu_i < 0$ nên $(\xi_i)_{max}$ và $(x_i)_{max}$ đều dương. Ta có thể viết:

$$(\xi_i)_{max} = \frac{n_i^0}{|\nu_i|}\bigg|\nu_i < 0 \text{ hoặc } (x_i)_{max} = \frac{C_i^0}{|\nu_i|}\bigg|\nu_i < 0$$

• Phản ứng sẽ dừng lại khi nồng độ của một trong các chất phản ứng bằng không. Như vậy toạ độ cực đại của phản ứng chính là giá trị bé nhất trong số các giá trị cực đại tính đối với từng chất phản ứng.

$$\xi_{max} = \min\left\{\frac{n_i^0}{|\nu_i|}\bigg|\nu_i < 0\right\} \text{ hoặc } x_{max} = \min\left\{\frac{C_i^0}{|\nu_i|}\bigg|\nu_i < 0\right\} \quad (1.14)$$

Ví dụ 1.5: Xét hỗn hợp phản ứng gồm $Cr_2O_7^{2-}$ $0,10M$, NO_2^- $0,12M$, H^+ $0,40M$.



	$3NO_2^-$	+ $Cr_2O_7^{2-}$	+ $8H^+$	$\rightarrow 3NO_3^-$	+ $2Cr^{3+}$	+ $4H_2O$
ν_i	–3	–1	–8	3	2	
C_i^0	0,12	0,10	0,40	–	–	
ΔC	$-3x$	$-x$	$-8x$	$3x$	$2x$	
C	$0,12-3x$	$0,10-x$	$0,40-8x$	$3x$	$2x$	

x = toạ độ phản ứng

Nồng độ H_2O được coi là không đổi, vì nước là dung môi.

Phản ứng đạt hiệu suất cao nhất nên sau phản ứng, nồng độ các chất đầu được triệt tiêu.

Đối với NO_2^- $\quad 0,12 - 3x = 0 \rightarrow x = \dfrac{0,12}{3} = 0,040$

$Cr_2O_7^{2-}$ $\quad 0,10 - x = 0 \rightarrow x = 0,10$

H^+ $\quad 0,40 - 8x = 0 \rightarrow x = \dfrac{0,40}{8} = 0,050$

Như vậy $x_{max} = x_{NO_2^-} = 0,04$ và phản ứng sẽ diễn ra cho đến khi hết ion NO_2^-.

1.3. Thành phần giới hạn

Thành phần giới hạn (TPGH) là thành phần của hệ sau khi phản ứng xảy ra với toạ độ cực đại.

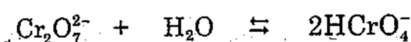
Trong phản ứng ở ví dụ 1.4, nếu thay $x = 0{,}040$ ta sẽ được:

$C_{NO_2^-} = 0$; $C_{Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}10 - 0{,}04 = 0{,}060M$;

$C_{H^+} = 0{,}40 - 8.0{,}04 = 0{,}080M$; và $C_{NO_3^-} = 3.0{,}04 = 0{,}12M$

và $C_{Cr^{3+}} = 2.0{,}04 = 0{,}080M$

TPGH cũng đồng thời là thành phần cân bằng nếu sau phản ứng chính vừa xét các cấu tử không tham gia vào bất kì phản ứng phụ nào khác. Trong ví dụ 1.5, TPGH khác thành phần cân bằng, vì các chất sẽ tiếp tục tham gia vào các quá trình phụ khác:



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrows 2HCrO_4^-$$



$$Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrows CrOH^{2+} + H^+$$

2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN VẬT CHẤT

2.1. Định luật bảo toàn nồng độ

Một trong các dạng quan trọng của định luật bảo toàn vật chất áp dụng cho hệ các chất điện li là định luật bảo toàn nồng độ.

a. Biểu diễn nồng độ trong dung dịch

Trong dung dịch các chất điện li, nồng độ các chất thường được biểu diễn theo nồng độ *mol*. Có một số quy ước:

– *Nồng độ gốc* C_0 là nồng độ của chất trước khi đưa vào hỗn hợp phản ứng;

– *Nồng độ ban đầu* C^0 là nồng độ của chất ở trong hỗn hợp, trước khi phản ứng xảy ra

$$C_i^0 = \frac{C_{0i}.V_i}{\sum_j V_j} \qquad (1.15)$$

V_i là thể tích của dung dịch chứa cấu tử i, được đưa vào hỗn hợp phản ứng:

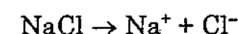
ΣV_j là tổng thể tích của hỗn hợp.

Nồng độ ban đầu C chỉ nồng độ của các chất sau khi phản ứng xảy ra (hoàn toàn) nhưng hệ chưa đạt cân bằng. Trong trường hợp không có phản ứng xảy ra thì C và C^0 chỉ là một. *Nồng độ cân bằng* [ ] là nồng độ của chất ở trong dung dịch sau khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng.

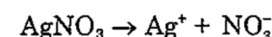
Ví dụ 1.6: Trộn 10,00 *ml* dung dịch NaCl 0,012*M* với 5,00 *ml* $AgNO_3$ 0,021*M*. Ở đây, nồng độ gốc: $C_{0NaCl} = 0{,}012$; $C_{0AgNO_3} = 0{,}021$.

Nồng độ ban đầu: $C^0_{NaCl} = \dfrac{0{,}012.10{,}00}{10{,}00 + 5{,}00} = 0{,}0080M$

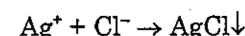
$$C^0_{AgNO_3} = \frac{0{,}021.5{,}00}{15{,}00} = 0{,}0070M$$



$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$



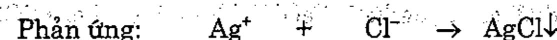
$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$



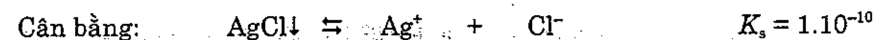
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

$C^0_{Na^+} = C^0_{Cl^-} = C^0_{NaCl} = 0{,}0080M$;

$C^0_{Ag^+} = C^0_{NO_3^-} = C^0_{AgNO_3} = 0{,}0070M$



Phản ứng:	Ag^+	+	Cl^-	→	$AgCl\downarrow$
C^0	0,0070		0,0080		
ΔC	–0,0070		–0,0070		
C	–		0,0010		



Cân bằng:	$AgCl\downarrow$	⇆	Ag^+	+	Cl^-	$K_s = 1.10^{-10}$
C					0,0010	
[ ]			x		$(0{,}0010 + x)$	

Nồng độ cân bằng: $[Na^+] = C^0_{Na^+} = 0{,}0080M$

$[NO_3^-] = C^0_{NO_3^-} = 0{,}0070M$;

$[Ag^+] = x < C^0_{Ag^+}$; $[Cl^-] = (0{,}010 + x) > C_{Cl^-}$

b. Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu

Dạng thuận tiện nhất của định luật bảo toàn vật chất áp dụng cho dung dịch các chất điện li là định luật bảo toàn nồng độ (ĐLBTNĐ) ban đầu. Theo định luật này, *nồng độ ban đầu của một cấu tử bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của cấu tử đó có mặt trong dung dịch.* Trong trường hợp khi cấu tử ban đầu tồn tại ở dạng đơn nhân, còn ở trạng thái cân bằng lại có dạng liên hợp (đa nhân) thì trong biểu thức ĐLBTNĐ ban đầu, nồng độ của dạng liên hợp phải nhân với hệ số tương ứng.

Ví dụ 1.7: Biểu diễn ĐLBTNĐ ban đầu đối với các ion K^+ và CrO_4^{2-} trong dung dịch K_2CrO_4 0,1*M* khi có mặt axit mạnh, biết rằng trong dung dịch, crom tồn tại dưới các dạng CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$.

Biểu thức ĐLBTNĐ đối với K^+:

$$C_{K^+} = 2C_{K_2CrO_4} = 0,2 = [K^+]$$

Biểu thức ĐLBTNĐ đối với ion CrO_4^{2-}:

$$C_{CrO_4^{2-}} = C_{K_2CrO_4} = 0,1 = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

Ví dụ 1.8: Biểu diễn ĐLBTNĐ ban đầu đối với Fe^{3+} và Cl^- trong dung dịch $FeCl_3$, biết rằng Fe tồn tại dưới các dạng Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$, $H[FeCl_4]$.

Biểu thức ĐLBTNĐ đối với ion Fe^{3+}:

$$C_{Fe^{3+}} = C^0_{FeCl_3} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] +$$
$$+ [FeCl^{2+}] + [FeCl_2^+] + [FeCl_3] + [FeCl_4^-].$$

$$C_{Cl^-} = 3C^0_{FeCl_3} = [Cl^-] + [FeCl^{2+}] + 2[FeCl_2^+] + 3[FeCl_3] + 4[FeCl_4^-].$$

2.2. Định luật bảo toàn điện tích

Định luật bảo toàn điện tích (ĐLBTĐT) dựa trên nguyên tắc các dung dịch có tính trung hoà điện: *Tổng điện tích âm của các anion phải bằng tổng điện tích dương của các cation.* Điện tích của mỗi loại ion bằng tích nồng độ cân bằng [i] với điện tích Z_i của ion tương ứng:

$$\sum[i]Z_i = 0 \qquad (1.16)$$

Ví dụ 1.9: Biểu diễn ĐLBTĐT đối với dung dịch K_2CrO_4 khi có mặt axit $HClO_4$. Trong dung dịch có mặt các ion H^+; OH^- (của nước); ClO_4^-, K^+, CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, CrO_7^{2-}.

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [ClO_4^-] + [HCrO_4^-] + 2[CrO_4^{2-}] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

Ngoài ra, còn một số dạng khác của định luật bảo toàn vật chất như định luật bảo toàn proton, định luật bảo toàn electron sẽ được xét đến trong các chương sau.

3. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG

3.1. Cân bằng và hoạt độ

Đối với phản ứng tổng quát:



$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE \qquad (1.17)$$

khi đạt tới trạng thái cân bằng thì ta có biểu thức định luật tác dụng khối lượng (ĐLTDKL):

$$K = \frac{(D)^d (E)^e}{(A)^a (B)^b} \qquad (1.18)$$

trong đó, *K* là hằng số cân bằng nhiệt động, chỉ phụ thuộc nhiệt độ, bản chất của các chất phản ứng và dung môi, hầu như không phụ thuộc áp suất và thành phần của hệ;

(i) chỉ hoạt độ của cấu tử i.

Trong các trường hợp khác nhau, hoạt độ thường được chuẩn hoá như sau:

- Trong các dung dịch loãng, hoạt độ của các ion và các phân tử đều bằng nồng độ *mol* của chúng (một cách nghiêm ngặt thì hoạt độ chỉ bằng nồng độ trong dung dịch vô cùng loãng).
- Trong các dung dịch loãng, hoạt độ của dung môi bằng phân số *mol* của dung môi và bằng đơn vị.
- Các chất rắn nguyên chất hoặc chất lỏng nguyên chất nằm cân bằng với dung dịch đều có hoạt độ bằng đơn vị.

• Các chất khí nằm cân bằng với dung dịch đều có hoạt độ (hoạt áp) bằng áp suất riêng phần của mỗi khí.

• Hoạt độ của mỗi cấu tử trong hỗn hợp chất lỏng gần bằng phần số *mol* của từng cấu tử.

3.2. Hệ số hoạt độ

Hoạt độ liên hệ với nồng độ bởi biểu thức:

$$(i) = [i]\,f_i \tag{1.19}$$

f_i là hệ số hoạt độ của cấu tử i. Trong Hoá học Phân tích, thường biểu diễn hoạt độ và nồng độ theo thang *mol/l* và hệ số hoạt độ bằng chữ *f*.

Hệ số hoạt độ của các ion phản ánh tương tác tĩnh điện của các ion với nhau, vì vậy nó phụ thuộc sự có mặt của các ion trong dung dịch, thể hiện qua đại lượng "lực ion" *I*:

$$I = \frac{1}{2}\sum_j [j]Z_j^2 \tag{1.20}$$

[j] là nồng độ của ion j (bất kì) với điện tích Z_j.

Trong các dung dịch loãng ($I \le 0{,}001$) có thể đánh giá hệ số hoạt độ theo phương trình gần đúng của Đờbai – Hucken (Debye – Hückel):

$$\lg f_j = -AZ_j^2\sqrt{I} \tag{1.21}$$

A là hằng số phụ thuộc bản chất của dung môi và nhiệt độ. Trong dung dịch nước ở 25°C A = 0,5115, vì vậy có thể viết biểu thức (1.21) ở dạng gần đúng:

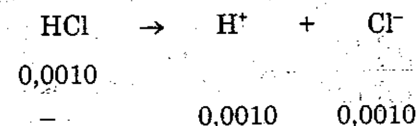
$$\lg f_j = -0{,}5Z_j^2\sqrt{I} \tag{1.22}$$

Ở các lực ion cao hơn phải dùng các công thức kinh nghiệm có đưa thêm các số hạng hiệu chỉnh khác nhau. Ví dụ, công thức Đêvit (Davies):

$$\lg f_j = -AZ_j^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I\right) \tag{1.23}$$

có thể áp dụng gần đúng cho đến lực ion I = 0,1 hoặc cao hơn một ít.

Ví dụ 1.10: Tính hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch HCl 0,0010*M*.



HCl	→	H^+	+	Cl^-
0,0010				
–		0,0010		0,0010

$$I = \frac{1}{2}([H^+].1^2 + [Cl^-].1^2) = 0{,}0010$$

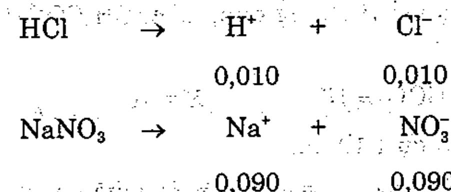
Áp dụng (1.22) ta có:

$$\lg f_{H^+} = -0{,}5.1^2\sqrt{0{,}0010} = -0{,}0158$$

$$f_{H^+} = 0{,}964$$

$$(H^+) = [H^+]\,f_{H^+} = 0{,}964.10^{-3} = 9{,}64.10^{-4}M.$$

Ví dụ 1.11: Tính hệ số hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch HCl 0,010*M* và $NaNO_3$ 0,090*M*.



HCl	→	H^+	+	Cl^-
		0,010		0,010
$NaNO_3$	→	Na^+	+	NO_3^-
		0,090		0,090

Lực ion $I = \frac{1}{2}(0{,}01 + 0{,}01 + 0{,}09 + 0{,}09) = 0{,}10$

Theo công thức Đêvit:

$$\lg f_{H^+} = -0{,}5\left[\frac{\sqrt{0{,}10}}{1+\sqrt{0{,}10}} - 0{,}2.0{,}10\right] = -0{,}11$$

$$\lg f_{H^+} = 0{,}776 \approx 0{,}78.$$

3.3. Hằng số cân bằng nồng độ

Biểu thức (1.18) có thể được viết dưới dạng:

$$\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}\cdot\frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b} = K \tag{1.24}$$

Đặt

$$\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} = K^c \qquad (1.25)$$

ta rút ra:

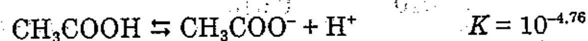
$$K^c = K\frac{f_A^a f_B^b}{f_D^d f_E^e} \qquad (1.26)$$

K^c được gọi là *hằng số cân bằng nồng độ*. Đại lượng này phụ thuộc các giá trị hệ số hoạt độ của các cấu tử tham gia phản ứng, tức phụ thuộc lực ion của dung dịch. Nếu chấp nhận gần đúng các giá trị hệ số hoạt độ bằng đơn vị (chỉ đúng trong dung dịch vô cùng loãng !) thì:

$$K^c = K \qquad (1.27)$$

Để tính chính xác phải đánh giá các giá trị hệ số hoạt độ rồi dùng (1.26) để chuyển K sang K^c và sau đó tính cân bằng theo nồng độ.

Ví dụ 1.12: Tính nồng độ ion H^+ trong dung dịch CH_3COOH 0,10M ở lực ion 0,10.



$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad K = 10^{-4,76}$$

Theo kết quả tính trong ví dụ 1.10 thì:

$$f_{H^+} = f_{CH_3COO^-} = 0{,}776\ ;\ f_{CH_3COOH} = 1 \text{ (chất không điện li)}$$

$$K^c = 10^{-4,76}.\frac{1}{(0{,}776)^2} = 2{,}89.10^{-5} \rightarrow pK^c = 4{,}54$$

Đặt $[H^+] = [CH_3COO^-] = x$; $[CH_3COOH] = 0{,}1 - x$

ta có $\frac{x^2}{0{,}1 - x} = 2{,}89.10^{-5}$

Suy ra $x = [H^+] = 1{,}70.10^{-3}M$.

Phép tính không kể đến lực ion cho ta $[H^+] \approx 1{,}32.10^{-3}$!

Trong thực tế do không biết chính xác lực ion hoặc do yêu cầu của việc tính toán chỉ là định hướng để giải thích hiện tượng, người ta thường chấp nhận điều kiện (1.27) và tính toán cân bằng theo nồng độ.

Trong giáo trình này, để đơn giản và dễ dàng cho người học, chúng tôi thực hiện việc tính gần đúng với chấp nhận $K^c = K$.

3.4. Biểu diễn định luật tác dụng khối lượng đối với một số dạng cân bằng thường gặp

a. Cân bằng axit – bazơ

– Cân bằng phân li của axit



$$HA \leftrightarrows H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$$

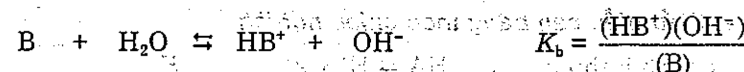
K_a là hằng số phân li axit (hay gọi tắt là hằng số axit).

– Cân bằng phân li của bazơ

$$B + H_2O \leftrightarrows HB^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{(HB^+)(OH^-)}{(B)}$$

K_b là hằng số phân li bazơ (hằng số bazơ).

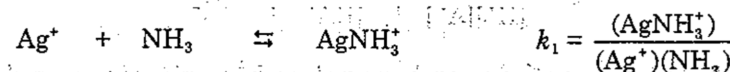
b. Cân bằng tạo phức



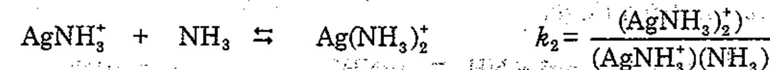
$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+ \qquad k_1 = \frac{(AgNH_3^+)}{(Ag^+)(NH_3)}$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad k_2 = \frac{(Ag(NH_3)_2^+)}{(AgNH_3^+)(NH_3)}$$

k_1, k_2 là hằng số tạo thành từng nấc của các phức chất $AgNH_3^+$ và $Ag(NH_3)_2^+$.

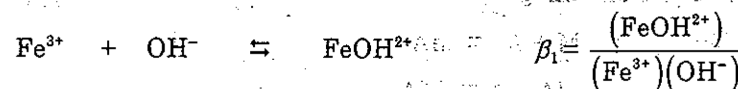


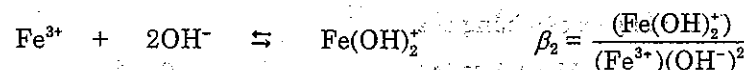
$$Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrows FeOH^{2+} \qquad \beta_1 = \frac{(FeOH^{2+})}{(Fe^{3+})(OH^-)}$$



$$Fe^{3+} + 2OH^- \leftrightarrows Fe(OH)_2^+ \qquad \beta_2 = \frac{(Fe(OH)_2^+)}{(Fe^{3+})(OH^-)^2}$$

β_1, β_2 là hằng số tạo thành tổng hợp của các phức chất $FeOH^{2+}$ và $Fe(OH)_2^+$.





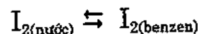
c. Cân bằng tạo hợp chất ít tan



$$AgCl\downarrow \leftrightarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = (Ag^+)(Cl^-)$$

K_s là tích số tan của AgCl.

d. Cân bằng phân bố

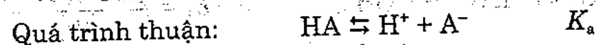

$I_{2(nước)} \leftrightarrows I_{2(benzen)}$ $\qquad K_D = \frac{(I_2)_{benzen}}{(I_2)_{nước}}$

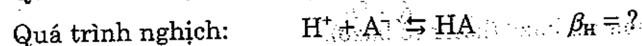
K_D là hằng số phân bố của I_2 giữa benzen và nước.

3.5. Tổ hợp cân bằng

Trong các bảng tra cứu, người ta cho giá trị hằng số của các cân bằng đơn giản. Trong thực tế, chúng ta thường gặp các cân bằng phức tạp hơn được tổ hợp từ các cân bằng riêng lẻ. Sau đây là một số ví dụ tổ hợp.

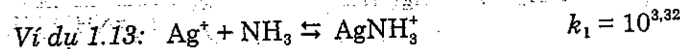
a. Biểu diễn cân bằng theo chiều nghịch

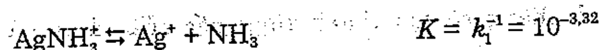

Quá trình thuận: $HA \leftrightarrows H^+ + A^-$ $\qquad K_a$


Quá trình nghịch: $H^+ + A^- \leftrightarrows HA$ $\qquad \beta_H = ?$

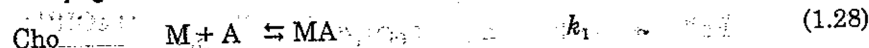
$$\beta_H = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\right)^{-1} = K_a^{-1}$$

Như vậy hằng số của cân bằng nghịch bằng giá trị nghịch đảo hằng số của quá trình thuận.


Ví dụ 1.13: $Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+$ $\qquad k_1 = 10^{3,32}$


$AgNH_3^+ \leftrightarrows Ag^+ + NH_3$ $\qquad K = k_1^{-1} = 10^{-3,32}$

b. Cộng cân bằng

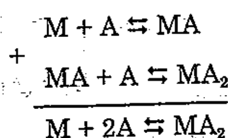
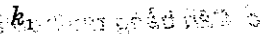

Cho $\quad M + A \leftrightarrows MA$ $\qquad k_1$ $\qquad$ (1.28)

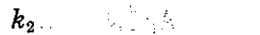

$MA + A \leftrightarrows MA_2$ $\qquad k_2$ $\qquad$ (1.29)

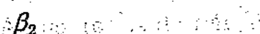
Tính hằng số cân bằng của


$M + 2A \leftrightarrows MA_2$ $\qquad \beta_2$ $\qquad$ (1.30)

Cân bằng (1.30) thu được khi cộng vế theo vế của các cân bằng (1.28) và (1.29) đồng thời loại bỏ số hạng MA cùng có mặt ở cả hai vế:



$M + A \leftrightarrows MA$ $\qquad k_1$

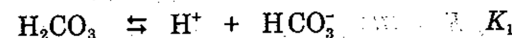

$+\ MA + A \leftrightarrows MA_2$ $\qquad k_2$

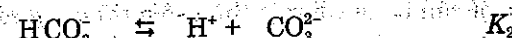

$M + 2A \leftrightarrows MA_2$ $\qquad \beta_2$

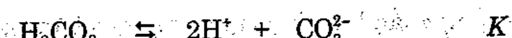
$$\beta_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2} = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}\frac{[MA]}{[M][A]} = k_1k_2$$

Hằng số của cân bằng tổ hợp khi cộng các cân bằng với nhau bằng tích các hằng số của các cân bằng riêng lẻ.

Ví dụ 1.14:

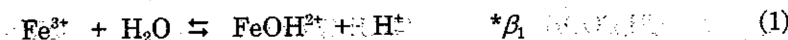

$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_1$

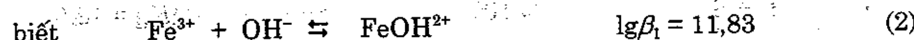

$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $\qquad K_2$


$H_2CO_3 \leftrightarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$ $\qquad K$

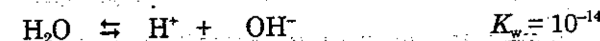
$K = K_1K_2 = 10^{-6,35}.10^{-10,33} = 10^{-16,68}$

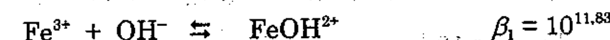
Ví dụ 1.15: Đánh giá hằng số cân bằng tạo phức hiđroxo $^*\beta_1$ của Fe^{3+}


$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\qquad ^*\beta_1$ $\qquad$ (1)


biết $\quad Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrows FeOH^{2+}$ $\qquad \lg\beta_1 = 11,83$ $\qquad$ (2)

Để có được (1) cần tổ hợp (2) với cân bằng phân li của nước:


$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$

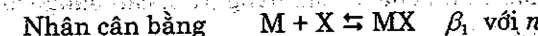

$Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrows FeOH^{2+}$ $\qquad \beta_1 = 10^{11,83}$

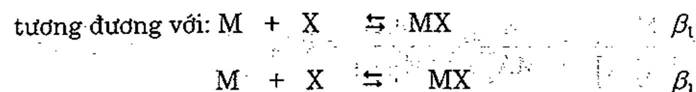

$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\qquad ^*\beta_1$

$^*\beta_1 = \beta_1K_w = 10^{11,83}.10^{-14} = 10^{-2,17}$

Trong các sách tra cứu, thay cho β của phức hiđroxo thường cho $^*\beta$.

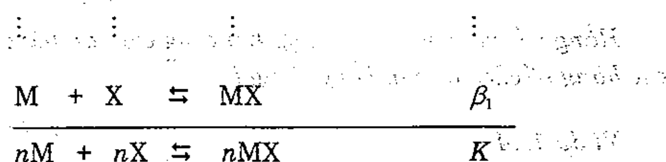
c. Nhân cân bằng với một thừa số n tương đương với việc cộng n lần của cân bằng đó:


Nhân cân bằng $\quad M + X \leftrightarrows MX$ $\quad \beta_1$ với n



tương đương với: $M + X \rightleftarrows MX \quad \beta_1$

$$M + X \rightleftarrows MX \quad \beta_1$$



$$\vdots$$

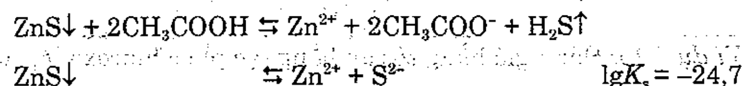
$$M + X \rightleftarrows MX \quad \beta_1$$

$$nM + nX \rightleftarrows nMX \quad K$$

$$K = (\beta_1)^n \quad (1.31)$$

Như vậy, khi nhân một cân bằng với một thừa số n thì *hằng số của cân bằng tổ hợp bằng hằng số của cân bằng gốc luỹ thừa n lần* (hay logarit của hằng số cân bằng tổ hợp bằng n lần logarit của hằng số cân bằng gốc).

Ví dụ 1.16: Đánh giá hằng số cân bằng của phản ứng:

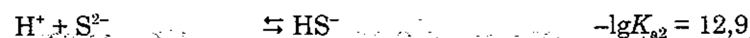


$$ZnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S\uparrow$$

$$ZnS\downarrow \rightleftarrows Zn^{2+} + S^{2-} \quad \lg K_s = -24{,}7$$



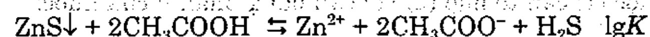
$$2\times|\ CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad 2\lg K_a = (-4{,}76).2$$



$$H^+ + S^{2-} \rightleftarrows HS^- \quad -\lg K_{a2} = 12{,}9$$



$$HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S \quad -\lg K_{a1} = 7{,}02$$



$$ZnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftarrows Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S \quad \lg K$$

$$\lg K = \lg K_s + 2\lg K_a - \lg K_{a2} - \lg K_{a1} = -14{,}3$$

hay $K = 10^{-14,3}$.

§3. ĐÁNH GIÁ GẦN ĐÚNG THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH

Để kết luận về những dự đoán và giải thích các hiện tượng xảy ra trong dung dịch, người ta thường phải tính nồng độ cân bằng (tính cân bằng) của các cấu tử tham gia phản ứng.

I. NGUYÊN TẮC CHUNG VỀ TÍNH THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH

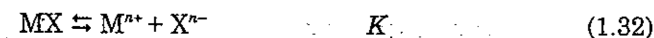
Để tính thành phần cân bằng (gọi tắt là tính cân bằng) trong dung dịch cần thực hiện theo các bước sau:

1. Mô tả đầy đủ các cân bằng có thể xảy ra.
2. Thiết lập các phương trình liên hệ giữa các cấu tử có mặt (dựa vào các định luật cơ sở của Hoá học).
3. Tổ hợp một cách hợp lí các phương trình thu được và giải để tìm nghiệm (là nồng độ của một cấu tử nào đó) và từ đó suy ra thành phần cân bằng của dung dịch.

II. TÍNH GẦN ĐÚNG KHI HỆ CHỈ CÓ MỘT CÂN BẰNG CHỦ YẾU

Trong trường hợp đơn giản thường gặp khi hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể tổ hợp ĐLBTNĐ với ĐLTDKL để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử.

Chẳng hạn, trong dung dịch MX C *mol/l* chỉ có cân bằng:



$$MX \rightleftarrows M^{n+} + X^{n-} \quad K \quad (1.32)$$

Theo ĐLBTNĐ đối với MX ta có:

$$C_{MX} = [M^{n+}] + [MX] = C \quad (1.33)$$

hay

$$[MX] = C - [M^{n+}] \quad (1.34)$$

Theo biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho (1.32) ta có:

$$\frac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]} = K \quad (1.35)$$

Đặt toạ độ phản ứng bằng x ta có:

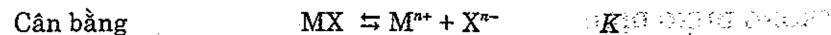
$$[X^{n-}] = [M^{n+}] = x \quad (1.36)$$

Thay (1.34) và (1.36) vào (1.35) ta có:

$$\frac{x^2}{C - x} = K \quad (1.37)$$

Giải phương trình (1.37) cho phép đánh giá x và từ (1.34), (1.36) tính được nồng độ cân bằng của các phần tử trong dung dịch.

Để cho tiện, ta ghi sơ đồ tính như trong các ví dụ (1.3) và (1.4) như sau*:



Cân bằng	$MX \leftrightarrows M^{n+} + X^{n-}$			K
Nồng độ ban đầu	C			
ΔC	$-x$	x	x	
[ ]	$C - x$	x	x	

toạ độ phản ứng: x

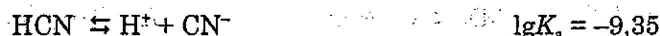
ĐLTDKL: $\dfrac{x^2}{C-x} = K$

nếu $x << C$ (khi K rất bé)

thì $\dfrac{x^2}{C} = K \rightarrow x = \sqrt{KC}$.

Ví dụ 1.17: Tính nồng độ cân bằng của các phần tử trong dung dịch HCN 0,010M.

Trong dung dịch có cân bằng:



$$HCN \leftrightarrows H^+ + CN^- \qquad \lg K_a = -9{,}35$$

Bởi vì K_a rất bé ($10^{-9,35}$) nên sự phân li của HCN xảy ra không đáng kể. Với toạ độ phản ứng x ta có:



	HCN	$\leftrightarrows$	H^+	+	CN^-	$K_a = 10^{-9,35}$
C	0,010					
ΔC	$-x$		x		x	
[ ]	$0{,}010 - x$		x		x	

$$\frac{x^2}{0{,}010 - x} = 10^{-9,35}$$

Với $x << 0{,}010$ ta có:

$$x = \sqrt{10^{-9,35}.10^{-2}} = 10^{-5,675} \ll 0{,}010$$

*Sơ đồ này do giáo sư N.P Kamar đưa ra đầu tiên để tính cân bằng ion (năm 1955), vì vậy có thể gọi tắt là sơ đồ Kamar.

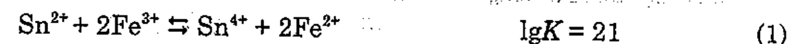
Vậy ta chấp nhận $x = [H^+] = [CN^-] = 10^{-5,675} = 2{,}11.10^{-6}M$

$$[CN^-] = 0{,}010 - x = 0{,}010M$$

Trong trường hợp K rất lớn nghĩa là phản ứng xảy ra rất mạnh theo chiều thuận thì cần xác định TPGH và tính theo cân bằng ngược với cân bằng đã cho.

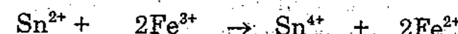
Ví dụ 1.18: Tính cân bằng trong dung dịch Fe^{3+} 0,010M và Sn^{2+} 0,010M ở pH = 0 ($[H^+] = 1M$).

Trong dung dịch xảy ra cân bằng chủ yếu sau đây:



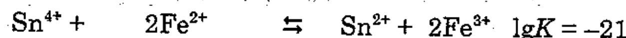
$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \leftrightarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \qquad \lg K = 21 \qquad (1)$$

K rất lớn, coi như phản ứng xảy ra hoàn toàn. Cần xác định TPGH.



	Sn^{2+} +	$2Fe^{3+}$	$\rightarrow$ Sn^{4+}	+ $2Fe^{2+}$	
C^o	0,010	0,010			$x_{max} = \dfrac{0{,}010}{2} = 0{,}005$
ΔC	$-0{,}005$	$-0{,}010$			
C	0,005	–	$-0{,}005$	0,010	

Cân bằng có thể có là cân bằng ngược với (1)



	Sn^{4+} +	$2Fe^{2+}$	$\leftrightarrows$	Sn^{2+} +	$2Fe^{3+}$	$\lg K = -21$
C	$5{,}10^{-3}$	0,010		5.10^{-3}		toạ độ phản ứng: x
[ ]	$(5.10^{-3} - x)$	$(0{,}010 - 2x)$		$(5.10^{-3} + x)$	$2x$	

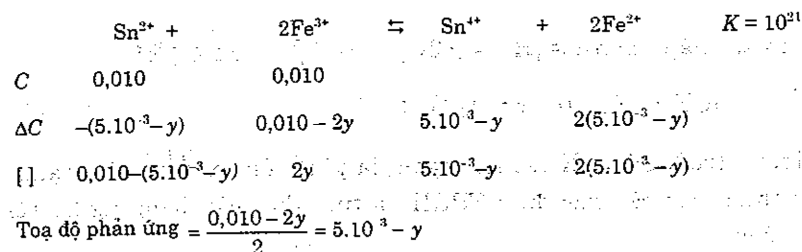
Theo ĐLTDKL: $\dfrac{(2x)^2(5.10^{-3}+x)}{(5.10^{-3}-x)(0{,}010-2x)^2} = 10^{-21} \rightarrow 2x = 10^{-12,5} = [Fe^{3+}]$

$$[Fe^{2+}] = 0{,}010 - 2x = 0{,}010M;$$

$$[Sn^{2+}] = 5.10^{-3} + x = 5.10^{-3}M;\ [Sn^{4+}] = 5.10^{-3} - x = 5.10^{-3}M.$$

★ Cũng có thể tính trực tiếp từ cân bằng (1). Bởi vì K rất lớn nên chọn ẩn số ở vế trái của phương trình.

Hệ số của Fe^{3+} lớn hơn của Sn^{2+} (x_{max} của Fe^{3+} bé hơn, $x_{max} = \dfrac{0{,}01}{2} = 0{,}005$), vì vậy nên chọn $[Fe^{3+}]$ làm ẩn số, $[Fe^{3+}] = 2y$



	Sn^{2+} +	$2Fe^{3+}$	⇆	Sn^{4+} +	$2Fe^{2+}$	$K = 10^{21}$
C	0,010	0,010				
ΔC	$-(5.10^{-3} - y)$	$0{,}010 - 2y$		$5.10^{-3} - y$	$2(5.10^{-3} - y)$	
[ ]	$0{,}010 - (5.10^{-3} - y)$	$2y$		$5.10^{-3} - y$	$2(5.10^{-3} - y)$	

Toạ độ phản ứng $= \dfrac{0{,}010 - 2y}{2} = 5.10^{-3} - y$

Theo ĐLTDKL: $\dfrac{(5.10^{-3} - y)^3.2^2}{(2y)^2(5.10^{-3} + y)} = 10^{21}$

Điều kiện tính gần đúng: $y << 5.10^{-3}$

$$2y = \sqrt{10^{-21}.2^2.(5.10^{-3})^2} = 10^{-12,5}$$

$2y << 0{,}005$ nên có thể chấp nhận cách giải gần đúng trên.

Vậy: $[Fe^{3+}] = 10^{-12,50}M$; $[Fe^{2+}] = 0{,}010M$; $[Sn^{4+}] = 5{,}0.10^{-3}M$; $[Sn^{2+}] = 5{,}0.10^{-3}M$

Thực tế coi như phản ứng xảy ra hoàn toàn.

TÓM TẮT CHƯƠNG 1

1. Trong dung dịch nước, các chất điện li được phân ra thành các chất điện li mạnh, phân li hoàn toàn (→) và các chất điện li yếu phân li một phần (⇆).

Tương tác giữa các chất điện li là tương tác giữa các ion để tạo thành các sản phẩm ít phân li (H_2O, các axit, bazơ yếu, các phức chất, các hợp chất ít tan) và các sản phẩm oxi hoá – khử.

2. Để giải đoán bán định lượng và định lượng phản ứng xảy ra trong dung dịch phải dựa vào các định luật cơ bản của Hoá học:

– *Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu* (ĐLBTNĐ): Nồng độ ban đầu của cấu tử i (C_i^0; C_i) bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của cấu tử i trong dung dịch.

– *Định luật hợp thức* được sử dụng để tính thành phần của các cấu tử theo hệ số hợp thức của phương trình phản ứng.

Toạ độ phản ứng (ξ, x) chung cho mọi chất phản ứng.

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}; \qquad x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i}$$

Biết toạ độ phản ứng có thể tính thành phần sau phản ứng.

$n_i = n_i^0 + \Delta n_i$; $C_i = C_i^0 + \Delta C_i$ (với $\nu_i < 0$ đối với chất đầu và $\nu_i > 0$ đối với chất cuối)

Toạ độ cực đại chỉ mức độ hoàn toàn của phản ứng.

$$\xi_{max} = \min\left\{\frac{C_i^0}{[\nu_i]}\middle|\nu_i < 0\right\}; x_{max} = \min\left\{\frac{C_i^0}{[\nu_i]}\middle|\nu_i < 0\right\}$$

Thành phần giới hạn (TPGH) chỉ thành phần hỗn hợp sau khi phản ứng đã xảy ra với toạ độ cực đại. Chỉ xác định TPGH khi phản ứng được coi là xảy ra hoàn toàn.

– *Định luật tác dụng khối lượng* ĐLTDKL biểu diễn theo *hoạt độ*. Trong trường hợp tính gần đúng khi coi hệ số hoạt độ bằng 1 thì hằng số cân bằng được coi là hằng số cân bằng nồng độ.

– Các hằng số cân bằng của các quá trình phức tạp được tính bằng cách tổ hợp từ các cân bằng đơn giản.

3. – Trong trường hợp đơn giản khi hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể tính cân bằng theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng đó.

– Khi hằng số cân bằng rất lớn thì cần xác định thành phần giới hạn trước khi tính toán theo cân bằng đã được mô tả.

BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1.1. Mô tả các quá trình phân li và viết phương trình ion của các phản ứng có thể xảy ra trong dung dịch nước của các chất sau:

a) NaCl; $Ba(NO_3)_2$; CH_3COOH; $MgBr_2$

* b) $MgCl_2$; $AlCl_3$; $(CH_3COO)_2Ca$; NH_3 (dư)

c) $NaHSO_4 + Ba(OH)_2$

* d) Na_2SO_3 0,10*M* + HCl 0,10*M*

e) $CH_3COONH_4 + Ca(OH)_2$

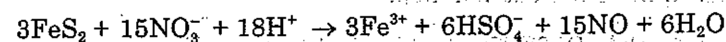
g) $(CH_3COO)_2Zn + H_2S$

h) $MgSO_4 + NH_3$

i) $CH_3COOH + CaCO_3$

* k) $FeCl_3 + HCl + KI + FeSO_4$

***1.2.** Cho phản ứng:



$$3FeS_2 + 15NO_3^- + 18H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 6HSO_4^- + 15NO + 6H_2O$$

a) Khi trộn 1,2 *mol* FeS_2 với 3,8 *mol* HNO_3 thì thu được 0,6 *mol* Fe^{3+}. Tính toạ độ phản ứng, số *mol* các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng tại thời điểm đó.

b) Nếu phản ứng xảy ra hoàn toàn hãy xác định toạ độ cực đại của phản ứng và thành phần giới hạn.

***1.3.** Khi đốt 1 *mol* FeS_2 với 0,5 *mol* O_2 người ta thu được 0,24 *mol* SO_2. Xác định toạ độ phản ứng và số *mol* các chất phản ứng tại thời điểm đó. Nếu phản ứng xảy ra hoàn toàn hãy xác định toạ độ cực đại và TPGH.

***1.4.** Hỗn hợp X gồm có H_2SO_4 0,10*M*, NaOH 0,20*M*; K_2CrO_4 0,040*M*. Xác định TPGH, mô tả cân bằng trong dung dịch.

1.5. Trộn 20,00 *ml* dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,021*M* với 40,00 *ml* dung dịch Na_2SO_4 0,015*M*. Hãy mô tả các quá trình xảy ra trong dung dịch. Tính nồng độ

gốc, nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch. Coi phản ứng (nếu có) xảy ra hoàn toàn.

∗1.6. Hoàn thành và viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra:

a) $\uparrow CO_2$ + ... + ... → ↓ +...

b) H_2S + ... → $S\downarrow$ +...

c) ... + ... + NH_3 → $MnS\downarrow$ +...

d) ... + $Ag(NH_3)_2^+$ → $Ag(CN)_2^-$ + ...

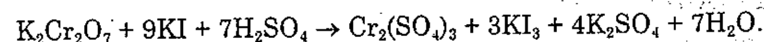
∗1.7. Trộn 15,00 *ml* H_2SO_4 0,0100*M* với 25,00 *ml* NaOH 0,00400*M*.

a) Tính nồng độ gốc, nồng độ ban đầu của H_2SO_4, NaOH.

b) Cho biết thành phần giới hạn của hỗn hợp thu được.

∗1.8. Hỗn hợp A gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,15*M*; KI 0,36*M*, H_2SO_4 2,10*M*.

Phản ứng xảy ra như sau:



$K_2Cr_2O_7 + 9KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3KI_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$.

a) Viết phương trình phản ứng ion.

b) Xác định TPGH của hỗn hợp.

1.9. Viết biểu thức ĐLTDKL cho các cân bằng sau đây:

a) $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ $\quad K_a$

b) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_b$

c) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w$

d) $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\quad K_a$

e) $Ca_3(PO_4)_2\downarrow \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ $\quad K_s$

g) $Ag(NH_3)_2^+ + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ag^+ + 2CH_3COO^- + 2NH_4^+$ $\quad K$

h) $3Hg + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $\quad K$

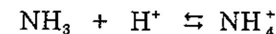
i) $MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ $\quad K$

∗1.10. Trong bài tập 1.9, hãy viết biểu thức độ điện li của CH_3COOH; của NH_3 và của HCOOH.

∗1.11. Cho pK_a của CH_3COOH bằng 4,76.

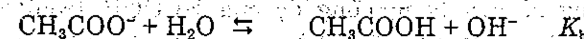
Hãy tính *K* của phản ứng: $CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$.

∗1.12. Cho $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$. Tính lg*K* của phản ứng:



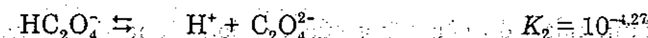
$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

∗1.13. Cho pK_a của CH_3COOH = 4,76; pK_w của nước bằng 13,96. Hãy tính K_b của phản ứng:



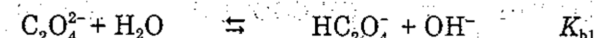
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ $\quad K_b$

∗1.14. Cho $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ $\quad K_1 = 10^{-1,25}$

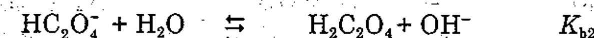


$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$ $\quad K_2 = 10^{-4,27}$

Tính K_{b1}; K_{b2}:

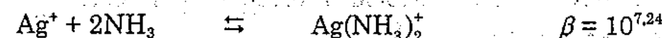


$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$ $\quad K_{b1}$

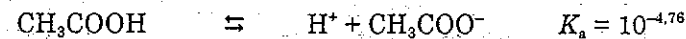


$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$ $\quad K_{b2}$

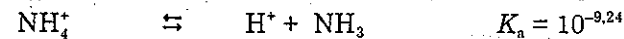
∗1.15. Tính *K* của phản ứng trong bài 1.9, cho biết:



$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\quad \beta = 10^{7,24}$

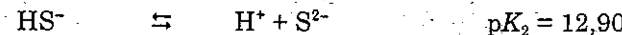


$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ $\quad K_a = 10^{-4,76}$



$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$ $\quad K_a = 10^{-9,24}$

1.16. Cho $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\quad pK_1 = 7,00$

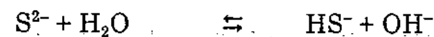


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\quad pK_2 = 12,90$

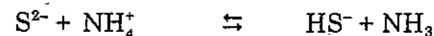
Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



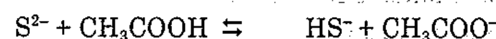
$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$



$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$



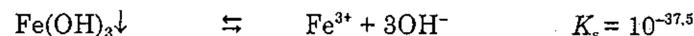
$S^{2-} + NH_4^+ \rightleftharpoons HS^- + NH_3$



$S^{2-} + CH_3COOH \rightleftharpoons HS^- + CH_3COO^-$

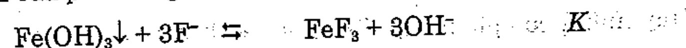
(pK_a của NH_4^+ và CH_3COOH đã cho trong bài 1.12, 1.13).

1.17. Cho $Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3$ $\quad \beta_3 = 10^{12,60}$



$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad K_s = 10^{-37,5}$

Tính K của phản ứng:



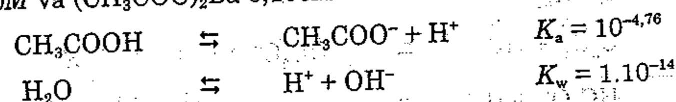
$$Fe(OH)_3\downarrow + 3F^- \rightleftarrows FeF_3 + 3OH^- \quad K$$

*1.18. Tính lực ion của dung dịch gồm $NaNO_3$ 0,010M; NaOH 0,0200M và $BaCl_2$ 0,00500M.

*1.19. Tính hệ số hoạt độ của ion OH^- trong dung dịch NaOH 0,00100M và NaCl 0,00900M.

*1.20. Tính hằng số cân bằng nồng độ của HCOOH trong dung dịch có lực ion I = 0,0100M. Cho hằng số phân li nhiệt động K_a của HCOOH bằng 3,75.

*1.21. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch CH_3COOH 0,100M và $(CH_3COO)_2Ba$ 0,100M biết:

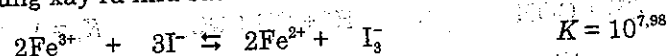


$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4,76}$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad K_w = 1.10^{-14}$$

(Khi tính coi các hằng số cân bằng nhiệt động bằng hằng số nồng độ).

*1.22. Hỗn hợp X gồm Fe^{3+} 0,0100M; I^- 0,100M; H^+ 1,00M.

Phản ứng xảy ra như sau:



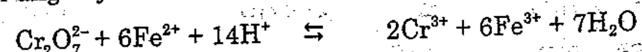
$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_3^- \quad K = 10^{7,98}$$

a) Xác định TPGH.

b) Tính cân bằng trong dung dịch.

*1.23. Hỗn hợp B gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010M; $FeSO_4$ 0,054M; $Fe_2(SO_4)_3$ 0,030M và H_2SO_4 1,0M.

Phản ứng xảy ra:



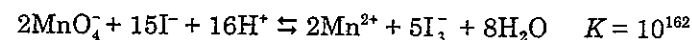
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Hằng số cân bằng của phản ứng $K = 10^{59,8}$.

a) Hãy xác định TPGH của hỗn hợp.

b) Tính nồng độ ion Fe^{2+} có trong dung dịch.

*1.24. Hỗn hợp C gồm KI 0,150M; $KMnO_4$ 0,200M và $HClO_4$ 1,00M. Phản ứng xảy ra:

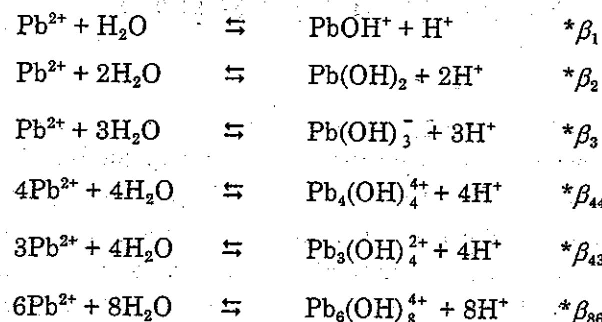


$$2MnO_4^- + 15I^- + 16H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O \quad K = 10^{162}$$

a) Xác định TPGH của hỗn hợp.

b) Tính nồng độ ion MnO_4^- và ion H^+ trong dung dịch.

1.25. Trong dung dịch nước của $Pb(ClO_4)_2$ có tồn tại các cân bằng sau:



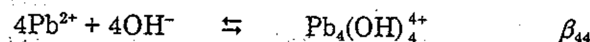
$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftarrows PbOH^+ + H^+ \quad {}^*\beta_1$$
$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_2 + 2H^+ \quad {}^*\beta_2$$
$$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_3^- + 3H^+ \quad {}^*\beta_3$$
$$4Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+ \quad {}^*\beta_{44}$$
$$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+ \quad {}^*\beta_{43}$$
$$6Pb^{2+} + 8H_2O \rightleftarrows Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^+ \quad {}^*\beta_{86}$$

a) Hãy viết biểu thức ĐLTDKL cho mỗi cân bằng.

*b) Hãy viết biểu thức ĐLBTNĐ ban đầu đối với ion Pb^{2+}

*c) Viết biểu thức ĐLBTĐT đối với dung dịch gồm $Pb(ClO_4)_2$ C_1M và $HClO_4$ C_2M (có đầy đủ các cân bằng trên).

*d) Tìm sự phụ thuộc giữa $\lg{}^*\beta_{44}$ với $\lg\beta_{44}$



$$4Pb^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows Pb_4(OH)_4^{4+} \quad \beta_{44}$$

★1.26. Hãy biểu diễn độ biến đổi số *mol* của cấu tử A_j bất kì thông qua độ biến đổi số *mol* Δn_k của cấu tử A_k mà ta đã chọn trong phản ứng giữa các cấu tử A. Hãy minh hoạ bằng ví dụ cụ thể.

Chương 2

CÂN BẰNG AXIT – BAZƠ

Phản ứng axit – bazơ là phản ứng quan trọng, thường xuyên xảy ra trong dung dịch. Để hiểu và suy đoán được tính chất axit – bazơ trong dung dịch cần nắm được lí thuyết Bronxtet (Brönsted) về axit – bazơ.

Để giải đoán định lượng cần biết cách mô tả và tính cân bằng trong các hệ axit – bazơ khác nhau: axit, bazơ mạnh, đơn axit, đơn bazơ yếu; đa axit, đa bazơ, các chất lưỡng tính, các phức hiđroxo của các ion kim loại. Việc tính toán thường được tính theo ĐLTDKL và tính theo định luật bảo toàn proton.

§1. CÁC AXIT VÀ BAZƠ

1. ĐỊNH NGHĨA

1. Theo *thuyết điện li của Areniut* (Arrhenius) thì *axit là những chất có khả năng phân li trong dung dịch thành cation hiđro* (H^+), còn *bazơ là những chất có khả năng phân li thành anion hiđroxit* (OH^-). Như vậy trong phân tử của axit phải chứa hiđro linh động có khả năng ion hoá còn trong phân tử của các bazơ phải chứa các nhóm hiđroxit có khả năng ion hoá.

Ví dụ: axit $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

bazơ $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

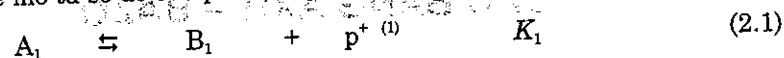
2. Theo *lí thuyết proton của Bronxtet và Lauri* (Brönsted và Lowry) thì *axit là những chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là những chất có khả năng thu proton*[1].

---

[1] Bronxtet người Đan Mạch, Lauri người Anh làm việc độc lập với nhau và cùng đề ra lí thuyết axit – bazơ từ năm 1923.

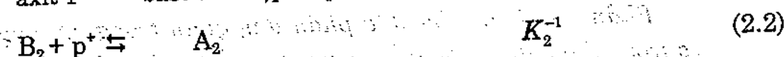
Cũng như electron, proton không thể tồn tại ở mức độ rõ rệt dưới trạng thái tự do. Bởi vậy, một axit chỉ có thể nhường proton khi có mặt của một bazơ có khả năng tiếp nhận proton đó, và khi đã nhường proton thì axit sẽ chuyển thành dạng bazơ liên hợp với nó. Cũng vậy, một bazơ thu proton sẽ chuyển thành dạng axit liên hợp tương ứng.

Có thể mô tả sơ đồ của phản ứng axit – bazơ như sau:



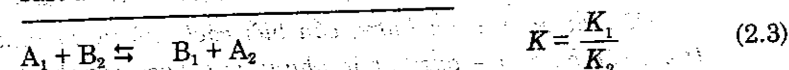
$$A_1 \leftrightarrows B_1 + p^{+} \qquad K_1 \qquad (2.1)$$

axit 1 — bazơ liên hợp 1 — proton [1]



$$B_2 + p^{+} \leftrightarrows A_2 \qquad K_2^{-1} \qquad (2.2)$$

bazơ 2 — axit liên hợp 2



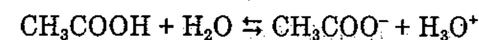
$$A_1 + B_2 \leftrightarrows B_1 + A_2 \qquad K = \frac{K_1}{K_2} \qquad (2.3)$$

Như vậy, phản ứng axit – bazơ (2.3) là tổ hợp của hai nửa phản ứng (2.1) và (2.2) và liên quan đến hai cặp axit bazơ A_1/B_1 và A_2/B_2. K_1 là hằng số cân bằng đặc trưng cho khả năng nhường proton của axit A_1 và K_2 đặc trưng cho khả năng nhường proton của axit A_2 do đó K_2^{-1} đặc trưng cho khả năng thu proton của bazơ B_2. Thông thường một trong hai cấu tử A_1 hoặc B_2 có nồng độ chiếm ưu thế và đóng vai trò dung môi. Ví dụ, nước là dung môi có khả năng cho và nhận proton.

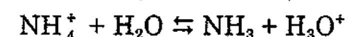
Từ (2.3) ta thấy cường độ của một axit không những phụ thuộc bản chất của axit mà còn phụ thuộc bản chất của dung môi. Vì vậy việc phân loại thành các axit (bazơ) mạnh hay yếu chỉ là phân loại trạng thái của chúng trong các dung môi khác nhau. Chẳng hạn, trong nước thì HCl là một axit mạnh, nhưng trong axit axetic thì nó lại là một axit yếu.

Nếu axit càng mạnh thì dạng bazơ liên hợp càng khó thu proton, nghĩa là có tính bazơ càng yếu và ngược lại. Ví dụ, trong nước, HCl là axit mạnh, vì vậy ion Cl^- hầu như không thể hiện tính bazơ; NaOH là một bazơ mạnh, nên ion Na^+ không thể hiện tính axit.

3. Thuyết Brontet có tính khái quát hơn, cho phép giải thích được tính axit – bazơ trong các dung môi khác nhau, một cách nhất quán. Chẳng hạn, theo thuyết Bronxtet thì không có gì khác nhau giữa sự ion hoá của axit axetic và ion amoni, vì cả hai đều là những axit, có khả năng cho proton.

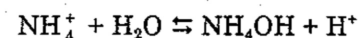


$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$



$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

Còn theo thuyết Areniut thì để giải thích tính axit của ion amoni phải đưa ra khái niệm "thuỷ phân":

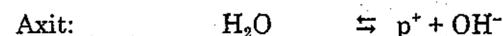


$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+$$

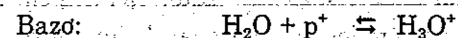
Ở đây, trong dung dịch nước, ion amoni thuỷ phân cho ion H^+, có tính axit.

2. PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ TRONG NƯỚC

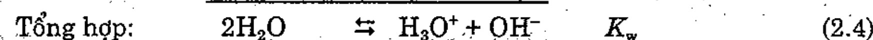
1. Nước là chất điện li yếu, lưỡng tính, vừa thể hiện tính axit, vừa thể hiện tính bazơ:



Axit: $H_2O \leftrightarrows p^+ + OH^-$



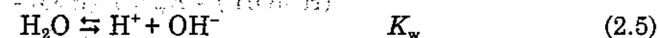
Bazơ: $H_2O + p^+ \leftrightarrows H_3O^+$



Tổng hợp: $2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.4)$

Cân bằng (2.4) đặc trưng cho tính axit – bazơ của nước, được gọi là cân bằng ion hoá hoặc tự phân proton của nước. Ở đây, ion H_3O^+ biểu diễn trạng thái tồn tại của proton ở trong dung dịch nước, dưới dạng ion hiđrat hoá, đặc trưng cho tính axit; còn ion hiđroxit OH^- đặc trưng cho tính bazơ.

Thực tế thì cả ion hiđroxit và cả proton đều tồn tại dưới dạng hiđrat hoá. Tuy vậy chỉ số hiđrat hoá, tức là số phân tử H_2O liên kết với 1 ion hiđroxit hay 1 proton chưa được biết chính xác, nên người ta thường biểu diễn cân bằng tự ion hoá của nước (2.4) dưới dạng đơn giản:



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.5)$$

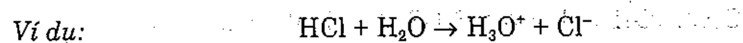
trong đó H^+ chỉ ion hiđro hiđrat hoá và OH^- chỉ ion hiđroxit hiđrat hoá[1]. Theo cân bằng (2.5), trong nước nguyên chất, nồng độ ion H^+ bằng nồng độ ion OH^-.

---

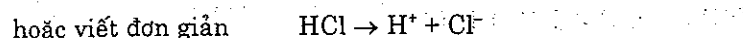
[1] Chúng tôi dùng p^+ để chỉ proton, còn H^+ để chỉ proton hiđrat hoá.

[1] Một số tài liệu cho rằng số hiđrat hoá của proton là $4H(H_2O)_4^+$ và của ion hiđroxit là $3OH(H_2O)_3^-$. Trong giáo trình này, chúng tôi dùng cả hai kí hiệu H_3O^+ và H^+ để chỉ ion hiđro hiđrat hoá.

2. Khi cho một axit vào nước thì nó sẽ nhường proton cho nước và tạo ra ion H_3O^+.



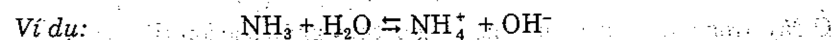
Ví dụ: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$



hoặc viết đơn giản $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Sự tích luỹ lượng lớn H^+ so với OH^- làm cho dung dịch có phản ứng axit.

Khi cho một bazơ vào nước thì nó sẽ thu proton của nước tạo ra một lượng tương đương OH^-.



Ví dụ: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Nồng độ ion OH^- lớn hơn nồng độ ion H^+ có trong dung dịch tạo ra phản ứng bazơ của dung dịch.

Như vậy trong bất kì dung dịch nước nào cũng đều có mặt cả H^+ và OH^- (từ cân bằng tự phân proton của H_2O).

3. Để đặc trưng thống nhất tính axit – bazơ của dung dịch, người ta dùng chỉ số hoạt độ ion hiđro pH, tức là âm logarit của hoạt độ ion hiđro:

$$pH = -\lg(H^+) \qquad (2.6)$$

hoặc đối với các dung dịch loãng thì:

$$pH = -\lg[H^+] \qquad (2.7)$$

Từ (2.7) ta có biểu thức tính nồng độ ion hiđro theo pH:

$$[H^+] = 10^{-pH} \qquad (2.8)$$

Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng (2.5) ta có:

$$(H^+)(OH^-) = K_w \text{ (coi } (H_2O) = 1)$$

K_w được gọi là *tích số ion của nước*. K_w có giá trị $1{,}0.10^{-14}$ ở 22°C.

Trong các dung dịch loãng có thể biểu diễn gần đúng tích số ion của nước:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0.10^{-14} \qquad (2.9)$$

Lấy logarit (2.9) và đổi dấu ta có:

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_w = pK_w$$

và ở 22°C ta có:

$$pH + pOH = 14{,}0 \qquad (2.10)$$

Theo (2.9) trong nước nguyên chất $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}0.10^{-7}M$

và theo (2.10) pH = pOH = 7,0

Trong dung dịch axit $[H^+] > 1{,}0.10^{-7}$, pH < 7,0; pOH > 7,0

Trong dung dịch bazơ $[H^+] < 1{,}0.10^{-7}$, pH > 7,0; pOH < 7,0.

Ví dụ 2.1: Tính $[OH^-]$, pH, pOH đối với dung dịch axit có nồng độ $[H^+] = 0{,}0010M$ (coi hệ số hoạt độ các cấu tử bằng 1).

Theo (2.9) ta có: $[OH^-] = \dfrac{1{,}0.10^{-14}}{0{,}0010} = 1{,}0.10^{-11}M$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0{,}0010 = 3{,}0$$

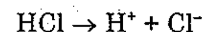
$$pOH = 14{,}0 - pH = 14{,}0 - 3{,}0 = 11{,}0.$$

Ví dụ 2.2: Thêm 300 *ml* nước vào 200 *ml* dung dịch HCl có nồng độ ion H^+ 0,10*M*.

Tính pH của dung dịch sau khi đã pha loãng.

Nồng độ gốc của HCl: $C_{0HCl} = 0{,}10M$; $V_{0HCl} = 200\ ml$

Nồng độ ban đầu của HCl: $C_{HCl} = \dfrac{0{,}10.200}{200+300} = 0{,}040M$



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Nồng độ cân bằng của ion H^+:

$$[H^+] = C_{HCl} = 0{,}040M$$

$$pH = -\lg 0{,}040 = -\lg 4.10^{-2} = 2 - \lg 4 = 1{,}40.$$

§2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN PROTON

Định luật bảo toàn proton (hay còn gọi là điều kiện proton (ĐKP)) là một trường hợp riêng của ĐLBTNĐ áp dụng cho các hệ axit – bazơ. Nội dung của định luật này như sau:

Nếu ta chọn một trạng thái nào đó của dung dịch làm chuẩn (thường gọi là trạng thái quy chiếu hay là mức không) thì tổng nồng độ proton mà các cấu tử ở mức không giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton mà các cấu tử thu vào để đạt đến trạng thái cân bằng.

Nói một cách khác, nồng độ cân bằng của proton có trong dung dịch bằng hiệu giữa tổng nồng độ proton giải phóng ra và tổng nồng độ proton thu vào từ mức không:

$$[H^+] = \left(\sum_i [H^+]_i\right)_{cho} - \left(\sum_j [H^+]_j\right)_{nhận} \quad (2.11)$$

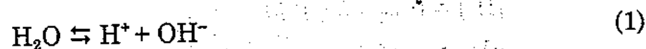
Ở đây $\left(\sum_i [H^+]_i\right)_{cho}$ chỉ tổng nồng độ proton giải phóng ra và $\left(\sum_j [H^+]_j\right)_{nhận}$ chỉ tổng nồng độ proton thu vào từ các cấu tử của mức không; i, j chỉ các cấu tử có khả năng cho và nhận proton.

Trạng thái quy chiếu (mức không) có thể là trạng thái ban đầu, trạng thái giới hạn hay một trạng thái tuỳ chọn. Thông thường để tiện cho việc tính gần đúng, người ta thường chọn trạng thái trong đó nồng độ của các cấu tử chiếm ưu thế làm mức không.

Ví dụ 2.3: Viết biểu thức ĐKP đối với nước nguyên chất.

– Mức không: H_2O

– Cân bằng duy nhất trong nước:



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad (1)$$

Ở đây chỉ có quá trình cho proton. Nồng độ proton giải phóng ra theo (1) bằng nồng độ ion OH^-. Vì vậy

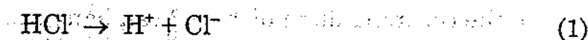
ĐKP: $[H^+] = [OH^-]$

Biểu thức ĐKP ở đây trùng với biểu thức định luật trung hoà điện.

Ví dụ 2.4: Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch HCl.

– Mức không: HCl, H_2O

– Các quá trình xảy ra:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \quad (1)$$



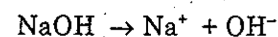
$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad (2)$$

Ở đây có 2 quá trình cho proton (1) và (2).

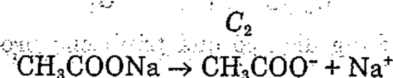
Nồng độ proton giải phóng ra từ (1) (bằng nồng độ ion Cl^-) và nồng độ proton giải phóng ra từ (2) (bằng nồng độ OH^-):

ĐKP: $[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ (3)

Ví dụ 2.5: Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch CH_3COONa C_1 *mol/l* và NaOH C_2 *mol/l*.

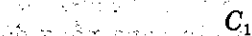


$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$



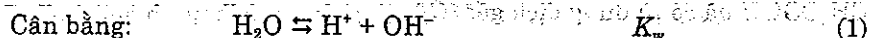
$$C_2$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$



$$C_1$$

Mức không: CH_3COO^- (C_1), H_2O



Cân bằng: $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ K_w (1)



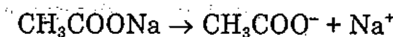
$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrows CH_3COOH$ K_a^{-1} (2)

Cân bằng (1) cho proton và cân bằng (2) thu proton. Do đó, nồng độ proton trong dung dịch = nồng độ proton do (1) giải phóng ra (= nồng độ ion OH^- giải phóng ra từ (1) = tổng nồng độ $[OH^-]$ trong dung dịch trừ nồng độ $[OH^-]$ đã có từ dung dịch gốc, C_2) trừ nồng độ proton do CH_3COO^- thu vào theo (2) (= $[CH_3COOH]$).

Vậy biểu thức ĐKP:

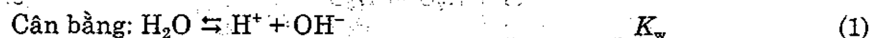
$$[H^+] = [OH^-] - C_2 - [CH_3COOH] \quad (3)$$

Ví dụ 2.6: Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch CH_3COOH C_1 *mol/l* và CH_3COONa C_2 *mol/l*.

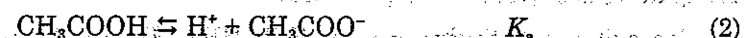


$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Mức không: CH_3COOH (C_1), H_2O



Cân bằng: $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ K_w (1)



$CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^-$ K_a (2)



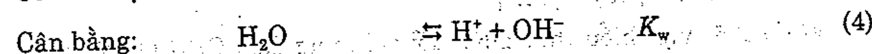


C_1 C_2

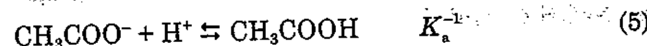
Có thể coi trong dung dịch có 2 cân bằng cho proton (1) và (2). Nồng độ proton trong dung dịch = nồng độ proton do (1) (= $[OH^-]$) + nồng độ proton do (2) (= nồng độ CH_3COO^- do (2) phân li ra = tổng nồng độ CH_3COO^- có trong dung dịch trừ nồng độ CH_3COO^- đã có từ dung dịch gốc, C_2). Vì vậy:

Biểu thức ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] - C_2$ (3)

Có thể chọn mức không: CH_3COO^-, (C_2), H_2O



Cân bằng: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ K_w (4)



$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$ K_a^{-1} (5)

C_2 C_1

Có thể coi trong dung dịch có quá trình cho proton (4) và quá trình nhận proton (5).

Nồng độ H^+ do CH_3COO^- thu vào bằng nồng độ CH_3COOH sinh ra, nồng độ này bằng nồng độ CH_3COOH có trong dung dịch trừ nồng độ CH_3COOH đã có từ dung dịch gốc (C_1).

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - ([CH_3COOH] - C_1)$

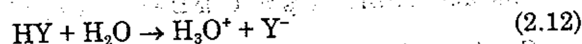
hay $[H^+] = [OH^-] - [CH_3COOH] + C_1$ (6)

Các phương trình (3) và (6) trong ví dụ 2.5 là kết quả tổ hợp của ĐLBTNĐ với định luật trung hoà điện. Nếu tổ hợp (3) với biểu thức ĐLBTNĐ $C_1 + C_2 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ thì ta được biểu thức (6); nghĩa là các biểu thức (3) và (6) là đồng nhất.

§3. DUNG DỊCH CỦA CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZƠ

1. AXIT MẠNH

Axit mạnh (kí hiệu HY) nhường hoàn toàn proton cho nước:

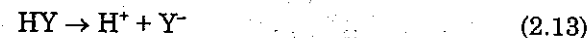


$$HY + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Y^- \quad (2.12)$$

Trong dung dịch $[HY] \approx 0$ và $[Y^-] = C_{HY}$

Các axit mạnh thường gặp là: HCl; HBr; HI; HSCN; $HClO_3$; $HBrO_3$; HNO_3; H_2SO_4 (nấc 1); $HClO_4$, $HMnO_4$, v.v...

Cân bằng (2.12) thường được viết ở dạng đơn giản:



$$HY \rightarrow H^+ + Y^- \quad (2.13)$$

Trong dung dịch, ngoài quá trình (2.13) còn có quá trình phân li của nước:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (2.14)$$

Như vậy có 2 quá trình cho proton và phương trình ĐKP có dạng:

$$[H^+] = [OH^-] + [Y^-] \quad (2.15)$$

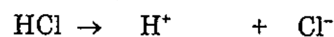
hoặc: $$[H^+] = [OH^-] + C_{HY} \quad (2.16)$$

Sự có mặt của ion H^+ do HY phân li ra làm chuyển dịch cân bằng (2.14) sang trái và $[OH^-] < 10^{-7}$. Vì vậy, trong trường hợp $C_{HY} >> 10^{-7}$ thì có thể coi :

$$[H^+] = C_{HY} \quad (2.17)$$

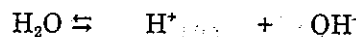
nghĩa là, trong dung dịch sự phân li của HY là chiếm ưu thế, còn sự phân li của H_2O xảy ra không đáng kể.

Ví dụ 2.7: Tính pH, pOH và $[H^+]$, $[OH^-]$ của dung dịch HCl $1,0.10^{-3}M$.



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$1,0.10^{-3}$



$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

$C_{HCl} >> 10^{-7}$ vậy $[H^+] = C_{HCl} = 1,0.10^{-3} \rightarrow pH = -lg(1.10^{-3}) = 3,0$

$pOH = 14,0 - 3,0 = 11,0 \rightarrow [OH^-] = 1,0.10^{-11}M$.

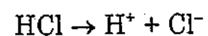
Ví dụ 2.8: Trộn 200 *ml* dung dịch HCl có pH = 2,0 với 300 *ml* HNO_3 có pH = 3,0. Tính pH của dung dịch thu được.

Dung dịch gốc: $C_{0HCl} = 10^{-pH} = 1,0.10^{-2}M$; $C_{0HNO_3} = 10^{-pH} = 1,0.10^{-3}M$

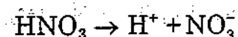
$V_{0HCl} = 200\ ml$; $V_{0HNO_3} = 300\ ml$

Sau khi trộn: $C_{HCl} = \dfrac{1.10^{-2}.200}{500} = 4,0.10^{-3}\ M$

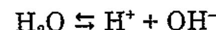
$$C_{HNO_3} = \frac{1.10^{-3}.300}{500} = 6,0.10^{-4}M$$



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

Bởi vì C_{HCl}, C_{HNO_3} >> 10^{-7} nên có thể không cần kể đến sự phân li của nước.

ĐKP: $[H^+] = [Cl^-] + [NO_3^-] = C_{HCl} + C_{HNO_3} = 4.10^{-3} + 6.10^{-4} = 4,6.10^{-3}$

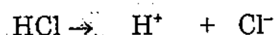
$pH = -lg4,6.10^{-3} = 2,33$

Trong trường hợp $C_{HY} \approx 10^{-7}$ thì phải kể đến sự phân li của nước và phép tính được thực hiện đơn giản theo cân bằng phân li của H_2O.

Ví dụ 2.9: Nhỏ một giọt HCl $3,4.10^{-3}M$ vào 300,00 *ml* nước. Tính pH của dung dịch, biết thể tích của 1 giọt axit là 0,03 *ml*.

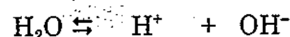
$$C_{HCl} = \frac{3,4.10^{-3}.0,03}{300,03} = 3,4.10^{-7}M.$$

Vì C_{HCl} không lớn hơn nhiều so với 10^{-7} nên cần phải kể đến sự phân li của H_2O.



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$3,4.10^{-7}$



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$

C $\qquad 3,4.10^{-7}$

[ ] $\qquad (3,4.10^{-7} + x) \quad x$

$x(3,4.10^{-7} + x) = 1,0.10^{-14}$

$x^2 + 3,4.10^{-7}x - 1,0.10^{-14} = 0$

Suy ra $x = 2,72.10^{-8}$ và $[OH^-] = x = 2,72.10^{-8}$;

$[H^+] = 3,4.10^{-7} + 2,72.10^{-8} = 3,67.10^{-7}M$

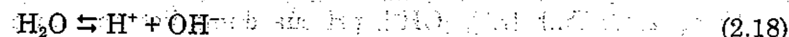
hoặc $[H^+] = \frac{10^{-14}}{2,72.10^{-8}} = 3,67.10^{-7}$ và pH = 6,43.

2. BAZƠ MẠNH

Các bazơ mạnh thường gặp: LiOH; NaOH; KOH; RbOH; CsOH; FrOH; $Ca(OH)_2$; $Sr(OH)_2$; $Ba(OH)_2$ (nấc 1).

Trong dung dịch bazơ mạnh XOH có các quá trình:

– Cân bằng ion hoá của nước



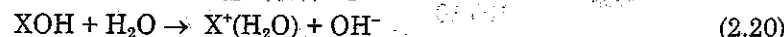
$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ (2.18)

– Cân bằng thu proton của XOH



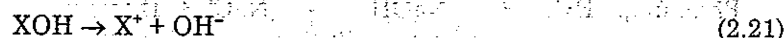
$XOH + H^+ \rightarrow X^+ + H_2O$ (2.19)

Tổ hợp (2.18) và (2.19):

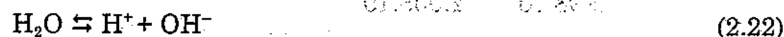


$XOH + H_2O \rightarrow X^+(H_2O) + OH^-$ (2.20)

Một cách đơn giản có thể viết các quá trình xảy ra trong dung dịch bazơ mạnh:



$XOH \rightarrow X^+ + OH^-$ (2.21)



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ (2.22)

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - C_{X^+} = [OH^-] - C_{XOH}$ (2.23)

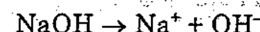
hoặc $[OH^-] = [H^+] + C_{XOH}$ (2.24)

Ở đây do sự có mặt của OH^- giải phóng ra từ (2.21) mà cân bằng phân li của nước (2.22) chuyển dịch sang trái và $[H^+] << 10^{-7}$. Vì vậy, nếu $C_{XOH} >> 10^{-7}$ thì:

$$[OH^-] = C_{XOH} \qquad (2.25)$$

nghĩa là nồng độ OH^- trong dung dịch bằng nồng độ của bazơ mạnh.

Ví dụ 2.10: Tính H^+, OH^-, pH của dung dịch NaOH $1,0.10^{-4}M$.



$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

1.10^{-4}



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

$C_{NaOH} >> 10^{-7}$ nên:

$[OH^-] = C_{XOH} = 1,0.10^{-4}$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,0.10^{-4}} = 1,0.10^{-10}$$

$$pH = -\lg 1,0.10^{-10} = 10,0$$

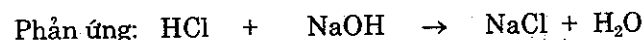
Trong trường hợp $C_{XOH} \approx 10^{-7}$ thì phải kể đến sự phân li của H_2O như đối với trường hợp axit mạnh.

Ví dụ 2.11: Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của dung dịch thu được khi thêm 20,10 *ml* dung dịch NaOH $1,00.10^{-3}M$ vào 80,00 *ml* dung dịch HCl $2,50.10^{-4}M$.

Sau khi trộn:

$$C_{NaOH} = \frac{1,00.10^{-3}.20,10}{100,10} = 2,008.10^{-4}\,M$$

$$C_{HCl} = \frac{2,50.10^{-4}.80,00}{100,10} = 1,998.10^{-4}\,M$$



Phản ứng: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$1,998.10^{-4}$	$2,008.10^{-4}$	
	$0,01.10^{-4}$	

TPGH: NaOH $1,00.10^{-6}M$, H_2O

Các quá trình : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$1,00.10^{-6}$



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$

C		1.10^{-6}	
[ ]	x	$1.10^{-6} + x$	

$$x\,(1.10^{-6} + x) = 10^{-14}$$

Suy ra $x = 9,90.10^{-9}$

$[H^+] = 9,90.10^{-9}M$; $[OH^-] = 1,01.10^{-6}M$; pH = 8,00.

3. ĐƠN AXIT YẾU

Các axit yếu phân li một phần và dung dịch có phản ứng axit. Độ mạnh của các axit được đặc trưng bằng hằng số phân li axit K_a hoặc chỉ số hằng số phân li $pK_a = -\lg K_a$. Dĩ nhiên K_a càng lớn hay pK_a càng bé thì axit càng mạnh.

Các axit yếu có thể tồn tại ở dạng phân tử, cation, hoặc anion. Ví dụ:



Axit phân tử: $HCN \leftrightarrows H^+ + CN^-$ $\qquad K_a = 10^{-9,35}$; $pK_a = 9,35$



Axit cation: $NH_4^+ \leftrightarrows H^+ + NH_3$ $\qquad K_a = 10^{-9,24}$; $pK_a = 9,24$



Axit anion: $HSO_4^- \leftrightarrows H^+ + SO_4^{2-}$ $\qquad K_a = 10^{-1,99}$; $pK_a = 1,99$

Trường hợp tổng quát trong dung dịch đơn axit yếu HA có các quá trình sau:



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.26)$$



$$HA \leftrightarrows H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (2.27)$$

Theo ĐLTDKL áp dụng cho (2.27) ta có:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad (\text{coi } f_i = 1) \qquad (2.28)$$

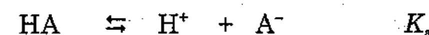
hay $$[H^+][A^-] = K_a[HA] \qquad (2.29)$$

Tích số ion của hai quá trình (2.26) và (2.27):

$$[H^+][OH^-] = K_w \qquad (2.30)$$

$$[H^+][A^-] = K_a[HA] \approx K_aC_{HA} \qquad (2.31)$$

Nếu $K_w << K_aC_{HA}$ thì sự phân li của nước xảy ra không đáng kể và có thể tính thành phần cân bằng theo (2.27):



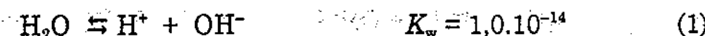
$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$ $\qquad K_a$

C	C		
[ ]	$C - x$	x	x

$$\frac{x^2}{C - x} = K_a \qquad (2.32)$$

Giải phương trình (2.32) cho phép đánh giá x tức là $[H^+]$, $[A^-]$.

Ví dụ 2.12: Đánh giá pH của dung dịch HCOOH 0,10*M*.

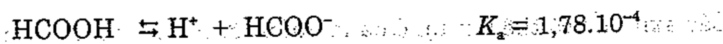


$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,0.10^{-14} \qquad (1)$$



$$HCOOH \leftrightarrows H^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1,78.10^{-4} \qquad (2)$$

$K_aC = 1,78.10^{-5} >> K_w$, vậy cân bằng (2) là chủ yếu:



$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1{,}78.10^{-4}$$

C	0,10		
[ ]	$0{,}10 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{0{,}10 - x} = 1{,}78.10^{-4}$$

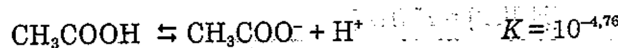
Giả thiết : $x << 0{,}10 \rightarrow x = 4{,}22.10^{-3} << 0{,}10$

Vậy $[H^+] = 4{,}22.10^{-3}M$; pH = 2,37.

Ví dụ 2.13: Đánh giá nồng độ của dung dịch CH_3COOH phải có trong dung dịch sao cho pH = 3,0.

pH = 3,0 << 7,0, vậy sự phân li của nước là không đáng kể.

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3{,}0}$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K = 10^{-4{,}76}$$

C	C		
[ ]	$C - 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}

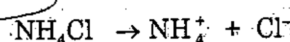
Theo ĐLTDKL:

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(10^{-3})^2}{C - 10^{-3}} = 10^{-4{,}76}$$

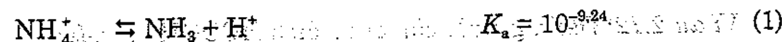
Suy ra $C = 10^{-3} + \frac{10^{-6}}{10^{-4{,}76}} = 10^{-3} + 10^{-1{,}24} = 5{,}58.10^{-2}M.$

Trong trường hợp $K_w \approx K_aC$ thì phải kể đến cân bằng phân li của nước. Việc tính gần đúng được thực hiện theo phương trình ĐKP.

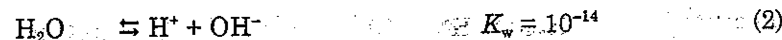
Ví dụ 2.14: Tính pH của dung dịch NH_4Cl $1{,}0.10^{-4}M$.



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9{,}24} \quad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \quad (2)$$

Ở đây $K_aC = 10^{-4}.10^{-9{,}24} = 10^{-13{,}24} \approx K_w$ do đó không thể bỏ qua sự phân li của nước.

Mức không: NH_4^+, H_2O

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [NH_3]$ (1)

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + K_a\frac{[NH_4^+]}{[H^+]} \quad (2)$$

Suy ra $[H^+] = \sqrt{K_w + K_a[NH_4^+]}$ (3)

Coi $[NH_4^+] \approx C_{NH_4^+} = 1.10^{-4}$ ta có giá trị gần đúng của $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14} + 10^{-13{,}24}} = 2{,}6.10^{-7} = 2{,}6.10^{-7}$$

pH = 6,58

Nếu không tính sự phân li của H_2O thì $[H^+] = \sqrt{K_aC} = 10^{-6{,}62}$ và pH = 6,62.

Để kiểm tra kết quả tính gần đúng cần tính lại nồng độ NH_4^+.

Ta có: $C_{NH_4^+} = [NH_4^+] + [NH_3]$ (4)

Theo (1) $\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = K_a \rightarrow [NH_3] = K_a\frac{[NH_4^+]}{[H^+]}$

Thay $[NH_3]$ vào (4) và sau khi tổ hợp ta có:

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+}.\frac{h}{K_a + h} \quad (\text{ở đây, } h = [H^+]) \quad (5)$$

Thay $[H^+]$ vừa tính được vào (5) ta được

$$[NH_4^+] = 1{,}0.10^{-4}.\frac{2{,}6.10^{-7}}{10^{-9{,}24} + 2{,}6.10^{-7}} = 9{,}9779.10^{-5}$$

Thay $[NH_4^+]$ vào (3) ta tìm được giá trị $[H^+]$ chính xác hơn:

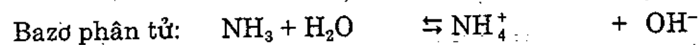
$$[H^+]_2 = \sqrt{10^{-14} + 10^{-9{,}24}.9{,}9779.10^{-5}} = 2{,}596.10^{-7}M.$$

Giá trị $[H^+]_2$ này phù hợp với giá trị đã tính. Vậy kết quả tính gần đúng có thể chấp nhận.

Trong trường hợp kết quả tính lặp không thoả mãn thì cần tính lặp lại cho đến khi hội tụ.

4. ĐƠN BAZƠ YẾU

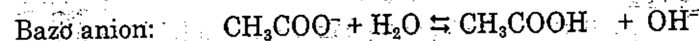
Một phần các bazơ yếu thu proton của nước và dung dịch của chúng có phản ứng bazơ. Các bazơ yếu có thể tồn tại ở dạng phân tử, anion hoặc cation:



Bazơ phân tử: $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$



Bazơ cation: $CaOH^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + OH^-$

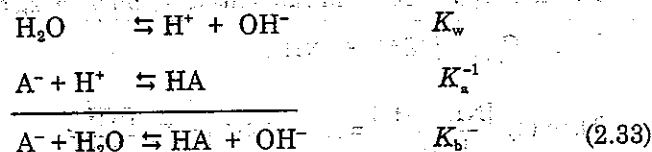


Bazơ anion: $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$

Độ mạnh của các bazơ yếu phụ thuộc vào hằng số bazơ K_b hoặc chỉ số hằng số bazơ $pK_b = -\lg K_b$.

Hằng số K_b được tổ hợp từ hằng số phân li của nước và hằng số phân li của axit tương ứng.

Đối với bazơ A^-:



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w$$
$$A^- + H^+ \leftrightarrows HA \qquad K_a^{-1}$$
$$A^- + H_2O \leftrightarrows HA + OH^- \qquad K_b \qquad (2.33)$$

Từ tổ hợp các phản ứng trên ta có:

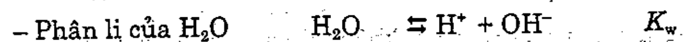
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \qquad (2.34)$$

và $$pK_b = pK_w - pK_a \qquad (2.35)$$

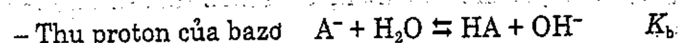
Như vậy khi axit HA càng mạnh (K_a lớn) thì bazơ tương ứng càng yếu (K_b bé) và ngược lại.

Phản ứng (2.33), đặc trưng cho phản ứng của các bazơ, phản ánh quá trình thu proton của nước trong các dung dịch bazơ yếu. Để giải thích tính bazơ của A^- theo thuyết Arêniut, phương trình (2.33) được gọi là phản ứng thuỷ phân của A^-.

Như vậy trong bất kì dung dịch bazơ nào cũng đều có hai quá trình:



– Phân li của H_2O $\quad H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad K_w$

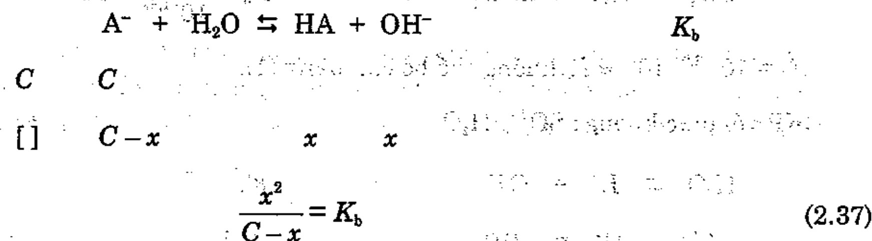


– Thu proton của bazơ $\quad A^- + H_2O \leftrightarrows HA + OH^- \quad K_b$

Trong trường hợp tích số ion K_w của nước rất bé so với tích số ion của bazơ ($[HA][OH^-] = K_b[A^-] \approx K_b C_{A^-}$):

$$K_w << K_b C_{A^-} \qquad (2.36)$$

thì có thể tính cân bằng chỉ theo (2.33).

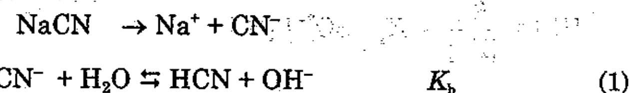


	A^- + H_2O ⇆	HA	+ OH^-	K_b
C	C			
[ ]	$C - x$	x	x	

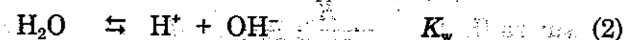
$$\frac{x^2}{C - x} = K_b \qquad (2.37)$$

Có thể tính dễ dàng x từ (2.37).

Ví dụ 2.15: Tính pH của dung dịch NaCN 0,010*M*.



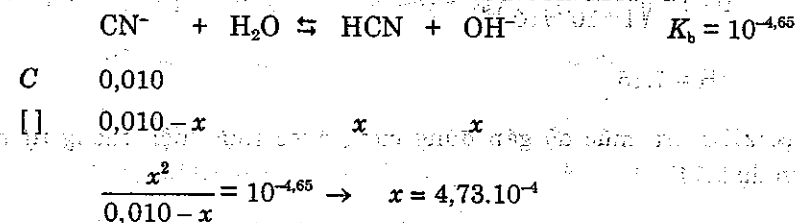
$$NaCN \rightarrow Na^+ + CN^-$$
$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^- \qquad K_b \qquad (1)$$



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2)$$

$$K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-9,35} = 10^{-4,65}$$
$$K_b.C_{A^-} = 10^{-4,65}.10^{-2} = 10^{-6,65} >> K_w$$

Điều kiện (2.36) hoàn toàn thoả mãn. Ta có thể tính cân bằng theo (1)



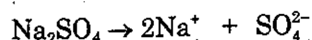
	CN^- + H_2O ⇆	HCN	+ OH^-	$K_b = 10^{-4,65}$
C	0,010			
[ ]	$0,010 - x$	x	x	

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-4,65} \rightarrow \quad x = 4,73.10^{-4}$$

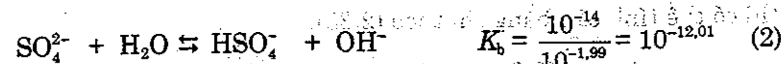
Vậy $[OH^-] = x = 4,73.10^{-4}M \rightarrow pOH = 3,32$; pH = 10,68.

Trong trường hợp điều kiện (2.36) không thoả mãn, nghĩa là $K_w \approx K_b C_{A^-}$ thì phải tính đến cân bằng phân li của nước. Phép tính gần đúng được thực hiện dễ dàng dựa trên phương trình ĐKP.

Ví dụ 2.16: Tính pH của dung dịch Na_2SO_4 0,010*M*.

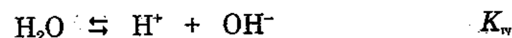

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$


$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$


$$SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + OH^- \qquad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-1,99}} = 10^{-12,01} \qquad (2)$$

$K_bC = 10^{-12,01}.10^{-2} \approx K_w$ không thể bỏ cân bằng (1).

ĐKP với mức không : SO_4^{2-}, H_2O


$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w$$


$$SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrows HSO_4^- \qquad K_a^{-1}$$

$$[H^+] = [OH^-] - [HSO_4^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} - K_a^{-1}[SO_4^{2-}][H^+]$$

suy ra $[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_w}{1 + K_a^{-1}[SO_4^{2-}]}}$

Tính gần đúng với $[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 10^{-2}/10^{-1,99}}} \approx 7,1.10^{-8}$$

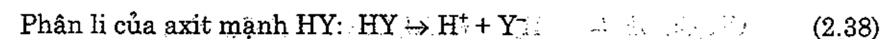
$$pH = 7,15$$

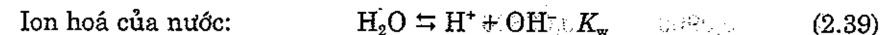
Việc kiểm tra mức độ gần đúng cũng được thực hiện tương tự như trong ví dụ 2.14.

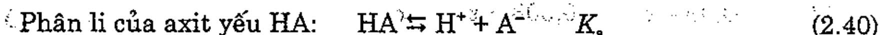
5. HỖN HỢP CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZƠ

5.1. Hỗn hợp axit mạnh và axit yếu

Trong dung dịch axit mạnh HY nồng độ C_1 *mol/l* và axit yếu HA nồng độ C_2 *mol/l* có các quá trình sau:

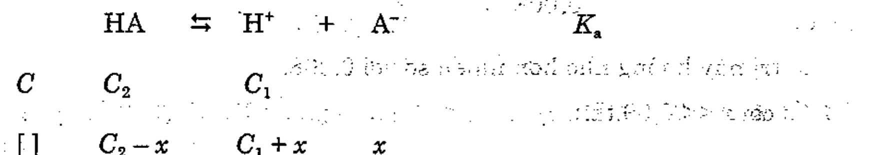

Phân li của axit mạnh HY: $HY \rightarrow H^+ + Y^-$ (2.38)


Ion hoá của nước: $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad K_w$ (2.39)


Phân li của axit yếu HA: $HA \leftrightarrows H^+ + A^- \quad K_a$ (2.40)

Ở đây $C_{HA} = C_2$; $C_{H^+} = C_{HY} = C_1$

Trong đa số trường hợp, do có mặt của các axit HY và HA nên sự phân li của nước xảy ra không đáng kể. Ta có thể tính nồng độ ion H^+ dựa vào cân bằng (2.40) có kể đến sự có mặt của ion H^+ do HY phân li ra (2.38):



	HA	⇆	H^+	+	A^-	K_a
C	C_2		C_1			
[ ]	$C_2 - x$		$C_1 + x$		x	

$$\frac{x(C_1 + x)}{C_2 - x} = K_a \qquad (2.41)$$

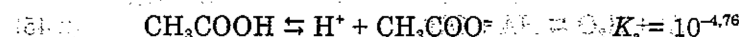
Nếu hằng số phân li K_{HA} tương đối bé và C_1 và C_2 không quá nhỏ thì có thể coi $x << C_2$; $x << C_1$ và ta có thể đánh giá gần đúng :

$$x = [H^+] = K_a\frac{C_2}{C_1} \qquad (2.42)$$

Ví dụ 2.17: Trộn 20,00 *ml* HCl 0,0200*M* với 30,00 *ml* dung dịch CH_3COOH 0,150*M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.


$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$


$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$


$$CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

$C_{0HCl} = 0,0200M$; $\quad V_{0HCl} = 20,00\ ml$

$C_{0CH_3COOH} = 0,150M$; $\quad V_{0CH_3COOH} = 30,00\ ml$

$$C_{HCl} = \frac{0,0200.20}{20+30} = 0,00800 \ ; \ C_{CH_3COOH} = \frac{0,15.30}{20+30} = 0,0900$$



$$CH_3COOH \leftrightharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad 1,74.10^{-5}$$

C	0,0900	0,00800	
[ ]	$0,09-x$	$0,008+x$	x

$$\frac{x(0,008+x)}{0,09-x} = 1,74.10^{-5}$$

Với $x << 0,008$ ta rút ra phương trình gần đúng:

$$x = 1,74.10^{-5}.\frac{0,09}{0,008} = 1,95.10^{-4}$$

Giá trị này không nhỏ hơn nhiều so với 0,008.

Nếu coi $x << 0,09$ thì:

$$x^2 + 8.10^{-3}x - 1,566.10^{-6} = 0$$

tính được $x = 1,912.10^{-4} << 0,09$

Vậy $x = [CH_3COO^-] = 1,91.10^{-4}$

$[H^+] = 0,008 + x = 8,19.10^{-3}M$

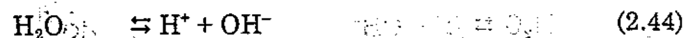
pH = 2,09.

5.2. Hỗn hợp bazơ mạnh và bazơ yếu

Trong dung dịch có quá trình phân li hoàn toàn của bazơ mạnh (XOH), cân bằng phân li của nước, quá trình proton hoá của bazơ yếu (A^-):



$$XOH \rightarrow X^+ + OH^- \qquad (2.43)$$



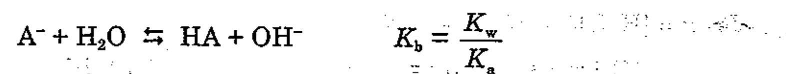
$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \qquad (2.44)$$



$$A^- + H_2O \leftrightharpoons HA + OH^- \qquad (2.45)$$

Có thể coi quá trình phân li của nước xảy ra không đáng kể do sự có mặt của nồng độ OH^- sinh ra từ hai quá trình (2.43) và (2.45).

Ta có thể đánh giá nồng độ OH^- dựa vào cân bằng (2.45) có tính đến sự có mặt của nồng độ OH^- do XOH phân li ra, với $C_{OH^-} = C_{XOH} = C_1$ và $C_{A^-} = C_2$.



$$A^- + H_2O \leftrightharpoons HA + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

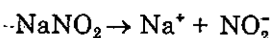
C	C_2		C_1
[ ]	$C_2 - x$	x	$C_1 + x$

$$\frac{x(C_1+x)}{C_2-x} = K_b$$

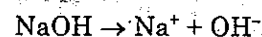
Với $x << C_1$; $x << C_2$ ta có giá trị gần đúng:

$$x = K_b.\frac{C_2}{C_1} \qquad (2.46)$$

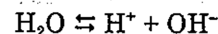
Ví dụ 2.18: Tính pH trong dung dịch gồm NaOH $1,0.10^{-4}M$ và $NaNO_2$ $0,10M$.



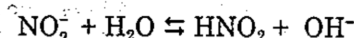
$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$$



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

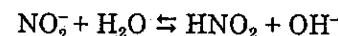


$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \qquad 10^{-14}$$



$$NO_2^- + H_2O \leftrightharpoons HNO_2 + OH^- \qquad \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,29}} = 10^{-10,71}$$

$C_{OH^-} = C_{NaOH} = 1,0.10^{-4}$; $C_{NO_2^-} = C_{NaNO_2} = 0,10$



$$NO_2^- + H_2O \leftrightharpoons HNO_2 + OH^- \qquad K_b = 10^{-10,71} \qquad (1)$$

C	0,10		$1,0.10^{-4}$
[ ]	$0,10 - x$	x	$1,0.10^{-4} + x$

$$\frac{x(1,0.10^{-4}+x)}{0,10-x} = 10^{-10,71}$$

Với $x << 1,0.10^{-4}$ ta được:

$$x = 10^{-10,71}.\frac{0,10}{1,0.10^{-4}} = 10^{-7,71} \ll 10^{-4}$$

Vậy $x = [HNO_2] = 10^{-7,71} = 1,95.10^{-8}\,M$

$$[OH^-] = x + 1,0.10^{-4} = 10^{-7,71} + 1,0.10^{-4} \approx 1,0.10^{-4}M$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{1,0.10^{-4}} = 1,0.10^{-10}M \qquad pH = 10,0$$

Ở đây sự proton hoá của NO_2^- xảy ra không đáng kể do hằng số bazơ K_b là quá bé và do sự có mặt của lượng OH^- phân li ra từ NaOH làm chuyển dịch cân bằng (1) sang trái.

5.3. Phân số nồng độ

Trong dung dịch của các đơn axit và đơn bazơ luôn có mặt đồng thời cả hai dạng của cặp axit – bazơ liên hợp HA/A⁻. Nồng độ của cả hai dạng biến đổi tuỳ theo tổng nồng độ axit (hoặc bazơ), pK_a và theo pH.

Để tiện đánh giá quan hệ định lượng này, người ta dùng đại lượng *phân số nồng độ α*.

Phân số nồng độ α_i là tỉ số giữa nồng độ cân bằng của cấu tử i với tổng nồng độ các dạng có mặt của i ở trong dung dịch.

Đối với cân bằng :



$$HA \leftrightarrows H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (2.47)$$

ta có: $$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[HA]}{C_{HA}} \qquad (2.48)$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \qquad (2.49)$$

Dĩ nhiên $$[A^-] = \alpha_{A^-}.C_{HA} \qquad (2.50)$$

$$[HA] = \alpha_{HA}.C_{HA} \qquad (2.51)$$

Từ (2.47) ta có:

$$[A^-] = K_a\frac{[HA]}{[H^+]} \qquad (2.52)$$

$$[HA] = K_a^{-1}[A^-][H^+] \qquad (2.53)$$

Tổ hợp (2.52) và (2.53) với biểu thức ĐLBTNĐ:

$$C_{HA} = [A^-] + [HA] \qquad (2.54)$$

ta có: $$[HA] = C_{HA}.\frac{[H^+]}{[H^+]+K_a} \qquad (2.55)$$

$$[A^-] = C_{HA}.\frac{[K_a]}{[H^+]+K_a} \qquad (2.56)$$

Tổ hợp (2.55), (2.56) với (2.48) và (2.49) ta có:

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+]+K_a} \qquad (2.57)$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+]+K_a} \qquad (2.58)$$

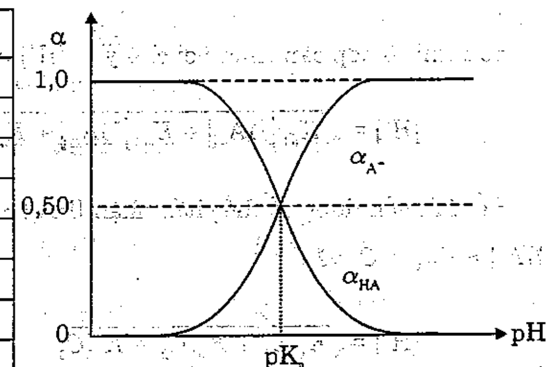
Dĩ nhiên $$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1 \qquad (2.59)$$

Đối với dung dịch của một axit nhất định thì α là hàm của pH. Khi pH tăng thì α_{HA} giảm dần, ngược lại α_{A^-} tăng dần (pH càng tăng, HA phân li càng nhiều).

Sự phụ thuộc giữa α_{HA} và α_{A^-} đối với axit HA (pK_a = 5,00) có cho trên hình 2.1 được vẽ theo số liệu ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Sự phụ thuộc giữa α_{HA} và α_{A^-} theo pH đối với axit HA có pK_a = 5,00

pH	α_{HA}	α_{A^-}
1	0,9999	$9,99.10^{-5}$
2	0,999001	$9,99.10^{-4}$
3	0,990099	$9,901.10^{-3}$
4	0,909091	$9,0909.10^{-2}$
4,5	0,759615	0,240385
5,0	0,50	0,50
5,5	0,24012	0,75988
6,0	0,09091	0,909091
7,0	$9,901.10^{-3}$	0,990099
8,0	$9,99.10^{-4}$	0,999001
9,0	$9,999.10^{-5}$	0,9999
10	$9,999.10^{-6}$	0,99999

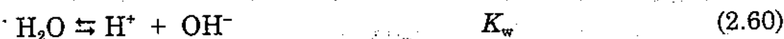


Hình 2.1. Sự phụ thuộc giữa α_{HA} và α_{A^-} theo pH đối với axit HA (pK_a = 5,0)

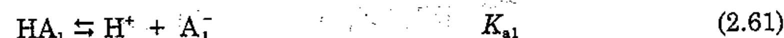
Các số liệu ở bảng 2.1 và hình 2.1 cho thấy khi pH tăng thì α_{HA} giảm và α_{A^-} tăng. Khi pH $= pK_a$ thì $\alpha_{HA} = \alpha_{A^-} = 0,5$.

5.4. Hỗn hợp các đơn axit yếu

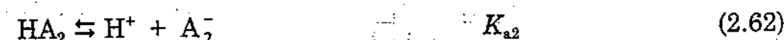
Trong dung dịch chứa các đơn axit HA_1, HA_2, HA_3 có các cân bằng:



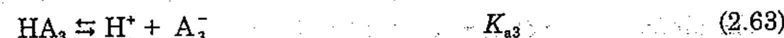
$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.60)$$



$$HA_1 \leftrightharpoons H^+ + A_1^- \qquad K_{a1} \qquad (2.61)$$



$$HA_2 \leftrightharpoons H^+ + A_2^- \qquad K_{a2} \qquad (2.62)$$



$$HA_3 \leftrightharpoons H^+ + A_3^- \qquad K_{a3} \qquad (2.63)$$

Trong trường hợp $K_{a1}C_{HA_1} >> K_{a2}C_{HA_2} > K_{a3}C_{HA_3} >> K_w$ thì có thể tính nồng độ ion hiđro theo cân bằng (2.61) như đối với dung dịch chứa một đơn axit.

Trong trường hợp khi $K_{a1}C_1 \approx K_{a2}C_2 \approx K_{a3}C_3$ thì biểu thức ĐKP áp dụng cho hệ sẽ là:

$$[H^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] + [A_3^-] \qquad (2.64)$$

Sau khi tổ hợp cần thiết với chú ý là $[H^+] >> [OH^-]$ ta có:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[HA_1] + K_{a2}[HA_2] + K_{a3}[HA_3]} \qquad (2.65)$$

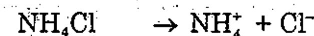
Để tính gần đúng có thể chấp nhận $[HA_1] \approx C_{HA_1} = C_1$; $[HA_2] \approx C_{HA_2} = C_2$; $[HA_3] \approx C_{HA_3} = C_3$ và

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2 + K_{a3}C_3} \qquad (2.66)$$

Để kiểm tra ta tính lại $[HA_1] = C_1\alpha_1$; $[HA_2] = C_2\alpha_2$; $[HA_3] = C_3\alpha_3$ với

$$\alpha_i = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{ai}}$$

Ví dụ 2.19: Tính pH của dung dịch CH_3COOH $C_1 = 0,010M$ và NH_4Cl $C_2 = 0,100M$.



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

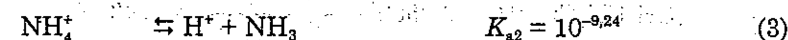
$$C_2 = 0,100$$



$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$



$$CH_3COOH \leftrightharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_{a1} = 10^{-4,76} \qquad (2)$$



$$NH_4^+ \leftrightharpoons H^+ + NH_3 \qquad K_{a2} = 10^{-9,24} \qquad (3)$$

Bởi vì $K_{a1}C_1\,(10^{-6,76}) >> K_{a2}C_2\,(10^{-10,24}) > K_w$ nên có thể tính $[H^+]$ theo (2):



$$CH_3COOH \leftrightharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad 10^{-4,76}$$

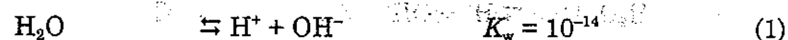
C	0,010		
[ ]	$0,010 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 10^{-3,38} = 4,17.10^{-4}$$

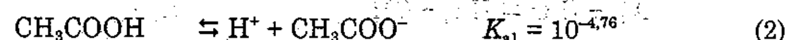
$[H^+] = 4,17.10^{-4}M$, pH = 3,38.

Từ cân bằng (3): $[NH_3] = 10^{-9,24}.\frac{0,1}{10^{-3,38}} = 10^{-6,86} << 10^{-3,38}$, vậy sự phân li của NH_4^+ là không đáng kể so với axit axetic.

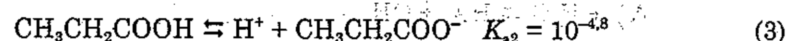
Ví dụ 2.20: Tính pH trong dung dịch CH_3COOH $C_1 = 0,0100M$ và CH_3CH_2COOH $C_2 = 0,0500M$.



$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$



$$CH_3COOH \leftrightharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_{a1} = 10^{-4,76} \qquad (2)$$



$$CH_3CH_2COOH \leftrightharpoons H^+ + CH_3CH_2COO^- \qquad K_{a2} = 10^{-4,8} \qquad (3)$$

$$K_{a1}C_1\,(10^{-6,76}) \approx K_{a2}C_2\,(5.10^{-6,8} = 10^{-6,1})$$

ĐKP: $[H^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3CH_2COO^-]$ (4)

Suy ra: $[H^+] = \sqrt{K_{a1}[CH_3COOH] + K_{a2}[CH_3CH_2COOH]}$

và $[H^+] \approx \sqrt{K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2} = \sqrt{1,73.10^{-7} + 6,44.10^{-7}} = 9,04.10^{-4}$

pH = 3,04

★ Kiểm tra: $[CH_3COOH] = 0,01.\dfrac{10^{-3,04}}{10^{-3,04} + 10^{-4,76}} = 9,81.10^{-3}$

$[CH_3CH_2COOH] = 0,0500.\dfrac{10^{-3,04}}{10^{-3,04} + 10^{-4,89}} = 4,93.10^{-2}$

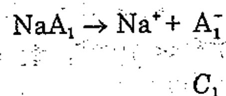
Tính lặp lại: $[H^+]_2 = \sqrt{1.73.10^{-5}.9,81.10^{-3} + 1,29.10^{-5}.4,93.10^{-2}} = 8,98.10^{-4}$

pH = 3,05.

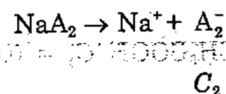
5.5. Hỗn hợp các đơn bazơ

Việc tính cân bằng đối với hỗn hợp các đơn bazơ cũng tương tự như hỗn hợp các đơn axit.

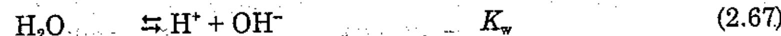
Trong dung dịch NaA_1 C_1M; NaA_2 C_2M



$$NaA_1 \rightarrow Na^+ + A_1^-$$
$$C_1$$



$$NaA_2 \rightarrow Na^+ + A_2^-$$
$$C_2$$



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.67)$$



$$A_1^- + H_2O \leftrightarrows HA_1 + OH^- \qquad K_{b1} \qquad (2.68)$$



$$A_2^- + H_2O \leftrightarrows HA_2 + OH^- \qquad K_{b2} \qquad (2.69)$$

Nếu $K_{b1}C_1 >> K_{b2}C_2 >> K_w$ thì phép tính được thực hiện theo cân bằng (2.68).

Nếu $K_{b1}C_1 \approx K_{b2}C_2 >> K_w$ thì phải tính theo phương trình ĐKP:

$$[H^+] = [OH^-] - [HA_1] - [HA_2] \qquad (2.70)$$

Thay $[HA_1] = K_{a1}^{-1}[A_1^-][H^+]$ và $[HA_2] = K_{a2}^{-1}[A_2^-][H^+]$ vào (2.70) và sau khi tổ hợp cần thiết ta rút ra:

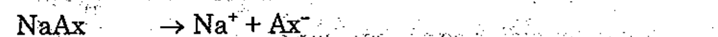
$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} - K_{a1}^{-1}[A_1^-][H^+] - K_{a2}^{-1}[A_2^-][H^+]$$

và $$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_{a1}^{-1}[A_1^-] + K_{a2}^{-1}[A_2^-]}} \qquad (2.71)$$

với giá trị tính gần đúng

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a1}^{-1}C_1 + K_{a2}^{-1}C_2}} \qquad (2.72)$$

Ví dụ 2.21: Tính pH của dung dịch NH_3 $C_1 = 0,100M$ và natri axetat NaAx $C_2 = 0,100M$.



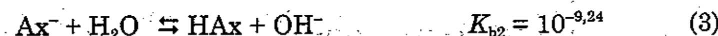
$$NaAx \rightarrow Na^+ + Ax^-$$



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$



$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-4,76} \qquad (2)$$



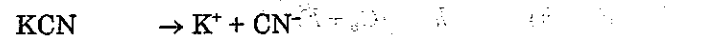
$$Ax^- + H_2O \leftrightarrows HAx + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-9,24} \qquad (3)$$

$K_{b1}C_1 >> K_{b2}C_2 >> K_w$

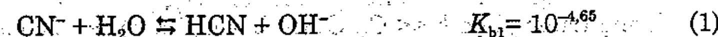
Từ (2) ta tính được: $[OH^-] = 10^{-2,88} = 1,32.10^{-3}M$

$[H^+] = 7,58.10^{-12}M$, pH = 11,12.

Ví dụ 2.22: Tính pH của dung dịch KCN $C_1 = 0,100M$ ($pK_{a1} = 9,35$) và NH_3 $C_2 = 0,100M$ ($pK_{a2} = 9,24$).



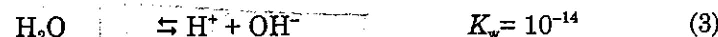
$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$



$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-4,65} \qquad (1)$$



$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-4,76} \qquad (2)$$



$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

$K_{b1}C_1 \approx K_{b2}C_2 >> K_w$

Áp dụng (2.72):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{9,35}.10^{-1} + 10^{9,24}.10^{-1}}} = 5{,}01.10^{-12}M$$

pH = 11,26

★ Việc kiểm tra cho thấy:

$$[CN^-] = 0{,}100.\frac{10^{-9,35}}{5{,}01.10^{-12} + 10^{-9,35}} \approx 0{,}100M$$

$$[NH_3] = 0{,}100.\frac{10^{-9,24}}{5{,}01.10^{-12} + 10^{-9,24}} \approx 0{,}100M$$

Vậy cách giải gần đúng theo ĐKP có thể chấp nhận được.

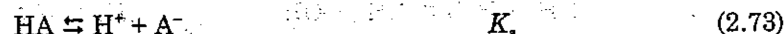
5.6. Hỗn hợp các axit yếu và bazơ liên hợp

Xét dung dịch đơn axit HA (C_a) và bazơ liên hợp A (C_b).

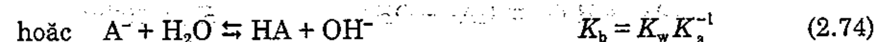
Trong dung dịch có các cân bằng:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad K_w$$

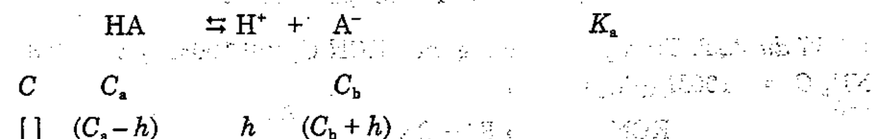


$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (2.73)$$



hoặc $A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \qquad K_b = K_w K_a^{-1} \qquad (2.74)$

Cân bằng (2.73) mô tả đúng hiện tượng khi dung dịch có phản ứng axit. Nếu pH << 7 thì có thể tính $[H^+]$ theo (2.73):

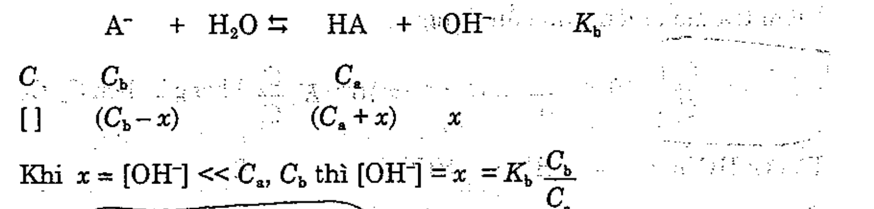


	HA	$\rightleftarrows H^+$	+ A^-	K_a
C	C_a		C_b	
[ ]	$(C_a - h)$	h	$(C_b + h)$	

Trong trường hợp $h << C_a, C_b$ thì $h = K_a\frac{C_a}{C_b}$ và ta có công thức gần đúng tính pH:

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (2.75)$$

Nếu pH >> 7 thì cân bằng (2.74) mô tả đúng hiện tượng và có thể dựa vào đó để tính pH:



	A^-	+ $H_2O \rightleftarrows$	HA	+ OH^-	K_b
C	C_b		C_a		
[ ]	$(C_b - x)$		$(C_a + x)$	x	

Khi $x = [OH^-] << C_a, C_b$ thì $[OH^-] = x = K_b\frac{C_b}{C_a}$

và
$$pOH = pK_b - \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (2.76)$$

Thay pOH = 14 – pH và $pK_b = 14 - pK_a$ vào (2.76) ta lại có phương trình tính pH như (2.75). Phương trình (2.75) được gọi là phương trình Henderson – Hasselbalch hay được dùng trong các tài liệu sinh học và sinh hoá để tính pH của các dung dịch đệm (xem sau). Chú ý rằng phương trình chỉ đúng khi pH khác nhiều với 7,0 và khi $[H^+], [OH^-] << C_a, C_b$.

Ví dụ 2.23: Tính pH của hỗn hợp CH_3COOH 0,10M và CH_3COONa 0,080M.

$C_a = 0{,}10M$; $C_b = 0{,}080M$; $pK_a = 4{,}76$.

Phép tính gần đúng theo (2.75) cho $h = 10^{-4,76}.\frac{0{,}10}{0{,}080} = 10^{-4,66} >> 10^{-7}$ và $h << C_a, C_b$, vậy pH = 4,66.

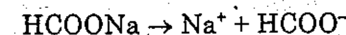
Ví dụ 2.24: Tính pH của hỗn hợp NH_4^+ 0,050M và NH_3 0,070M.

$C_a = 0{,}050M$; $C_b = 0{,}070M$; $pK_a = 9{,}24$.

Tính gần đúng: $pH = 9{,}24 + \lg\frac{0{,}070}{0{,}050} = 9{,}38$; pOH = 4,62 > 7,0

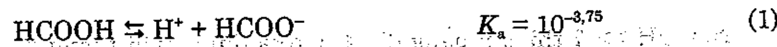
$[OH^-] = 10^{-4,62} << C_a, C_b$ vậy giá trị pH tính được là đúng.

Ví dụ 2.25: Tính pH của hỗn hợp HCOOH $1{,}00.10^{-2}M$ và HCOONa $1{,}00.10^{-3}M$.



$$HCOONa \rightarrow Na^+ + HCOO^-$$

$$C_b = 1{,}00.10^{-3}$$

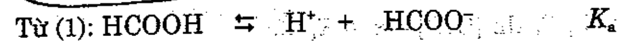


$$HCOOH \leftrightarrows H^+ + HCOO^- \qquad K_a = 10^{-3,75} \qquad (1)$$

$C_a = 1,00.10^{-2}$

Kiểm tra điều kiện tính gần đúng:

$$[H^+] = K_a\frac{C_a}{C_b} = 10^{-3,75}\frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 10^{-2,75} >> 10^{-7}; K_a\frac{C_a}{C_b} \text{ không bé hơn } C_a, C_b$$



Từ (1): $HCOOH \leftrightarrows H^+ + HCOO^- \qquad K_a$

C	$1,00.10^{-2}$		$1,00.10^{-3}$
[ ]	$(10^{-2} - x)$	x	$(10^{-3} + x)$

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{10^{-2} - x} = 10^{-3,75}$$

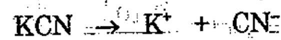
$$x^2 + (10^{-3} + 10^{-3,75})x - 10^{-5,75} = 0$$

$$x^2 + 1,178.10^{-3}x - 1,78.10^{-6} = 0$$

$$x = [H^+] = 8,69.10^{-4}, \quad pH = 3,06$$

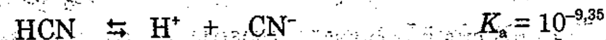
Nếu tính theo (2.75) thì pH = 2,75, sai quá nhiều!

Ví dụ 2.26: Tính pH của hỗn hợp HCN $1,00.10^{-3}M$ và KCN $0,100M$.



$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$

$$C_b = 0,100M$$



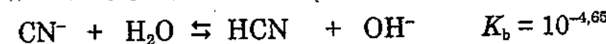
$$HCN \leftrightarrows H^+ + CN^- \qquad K_a = 10^{-9,35}$$

$C_a = 1.10^{-3}M$

Kiểm tra điều kiện tính gần đúng:

$$K_a\frac{C_a}{C_b} = 10^{-9,35}.\frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-11,35} << 10^{-7};\ [OH^-] = 10^{-2,65}, \text{ không bé hơn } C_a$$

Cân bằng chủ yếu sẽ là:



$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,65}$$

C	$0,100$	10^{-3}	
[ ]	$(0,1 - x)$	$(10^{-3} + x)$	x

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{(0,1 - x)} = 10^{-4,65}$$

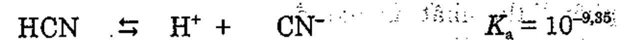
$$x^2 + (10^{-3} + 10^{-4,65})x - 10^{-5,65} = 0$$

$$x^2 + 1,02.10^{-3}x - 2,24.10^{-6} = 0$$

$$[OH^-] = x = 1,07.10^{-3};\ [H^+] = 9,35.10^{-12};\ pH = 11,03$$

Nếu tính theo (2.75) thì pH = 11,35 cũng sai nhiều!

Chú ý: Trong trường hợp pH >> 7 như trong ví dụ (2.26) nếu tính pH theo cân bằng phân li axit thì kết quả sẽ sai. Cụ thể:



$$HCN \leftrightarrows H^+ + CN^- \qquad K_a = 10^{-9,35}$$

C	1.10^{-3}		$0,100$
[ ]	$(1.10^{-3} - x)$	x	$(0,100 + x)$

Với $x << 1.10^{-3}$ ta có $x = [H^+] = 10^{-11,35}$ và pH = 11,35 (cùng kết quả với phép tính theo (2.75)).

Trong trường hợp tổng quát khi không thể bỏ cân bằng phân li của nước có thể tính gần đúng theo phương trình ĐKP áp dụng cho hệ HA (C_a), A^- (C_b)

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] - C_{A^-}$$

$$h = \frac{K_w}{h} + K_a\frac{[HA]}{h} - C_b$$

Kết quả tính theo phương trình gần đúng:

$$h^2 + C_b h - (K_w + K_a C_a) = 0 \qquad (2.77)$$

sẽ cho ta $[H^+] = h$.

§4. ĐA AXIT VÀ ĐA BAZƠ

1. ĐA AXIT

Phân tử của các đa axit có khả năng phân li cho n proton ($n > 1$). Nếu $n = 2$ ta có điaxit, $n = 3$ triaxit v.v... Sự phân li của các đa axit diễn ra theo từng nấc. Ví dụ, sự phân li của triaxit H_3A:


$H_3A \leftrightarrows H^+ + H_2A^-$ $\quad K_{a1}$

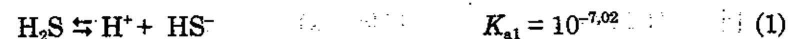

$H_2A^- \leftrightarrows H^+ + HA^{2-}$ $\quad K_{a2}$

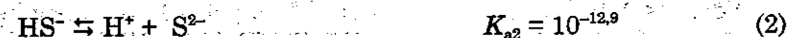

$HA^{2-} \leftrightarrows H^+ + A^{3-}$ $\quad K_{a3}$

Đối với đa số các đa axit nhất là đối với các axit vô cơ thì $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$..., nghĩa là sự phân li của đa axit xảy ra mạnh nhất ở nấc đầu và sau đó giảm dần ở các nấc tiếp theo. Điều này dễ hiểu vì một phân tử không mang điện mất proton dễ hơn một anion, và anion một điện tích mất proton dĩ nhiên là tương đối dễ hơn anion hai điện tích, v.v...

Nếu $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ ta có thể coi đa axit như một đơn axit và tính cân bằng theo nấc phân li thứ nhất của axit đó.

Ví dụ 2.27: Tính pH và nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,010*M*.


$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^-$ $\quad K_{a1} = 10^{-7,02}$ $\quad (1)$


$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-}$ $\quad K_{a2} = 10^{-12,9}$ $\quad (2)$


$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$ $\quad (3)$

vì $K_{a1} >> K_{a2} \approx K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu:


$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^-$ $\quad 10^{-7,02}$

C $\quad$ 0,010

[ ] $\quad 0,010 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-7,02}$$

Với $x << 0,010 \rightarrow x = 10^{-4,51} << 0,010$ (4)

Vậy $[H^+] = [HS^-] = 10^{-4,51} \rightarrow pH = 4,51$

Để tính nồng độ của ion S^{2-} ta dùng cân bằng (2) có kể đến nồng độ các ion đã tính được từ trước:


$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-}$ $\quad K_{a2}$

[ ] $\quad (10^{-4,51} - y) \quad (10^{-4,51} + y) \quad y$

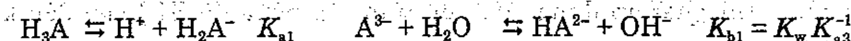
$$\frac{y(10^{-4,51} + y)}{(10^{-4,51} - y)} = K_{a2}$$

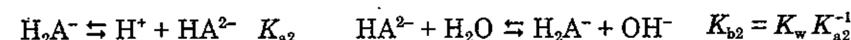
với $y << 10^{-4,51} \rightarrow y = K_{a2} = 10^{-12,9} << 10^{-4,51}$ vậy $[S^{2-}] = 10^{-12,9}$ bằng đúng giá trị K_{a2}, không phụ thuộc nồng độ đa axit.

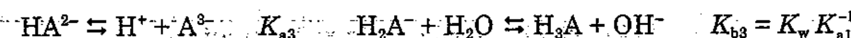
2. ĐA BAZƠ

Phân tử đa bazơ có khả năng nhận một số proton. Quá trình proton hoá của đa bazơ là ngược với quá trình phân li của đa axit tương ứng. Vì vậy, ứng với điaxit ta có đibazơ, ứng với triaxit là tribazơ v.v... và ta có sơ đồ tương ứng sau đây:

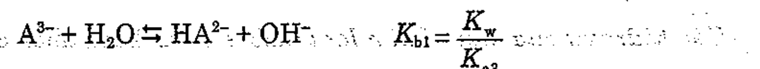
Phân li của triaxit $\qquad$ *Proton hoá của tribazơ*


$H_3A \leftrightarrows H^+ + H_2A^-$ $\quad K_{a1}$ $\qquad A^{3-} + H_2O \leftrightarrows HA^{2-} + OH^-$ $\quad K_{b1} = K_w K_{a3}^{-1}$


$H_2A^- \leftrightarrows H^+ + HA^{2-}$ $\quad K_{a2}$ $\qquad HA^{2-} + H_2O \leftrightarrows H_2A^- + OH^-$ $\quad K_{b2} = K_w K_{a2}^{-1}$


$HA^{2-} \leftrightarrows H^+ + A^{3-}$ $\quad K_{a3}$ $\qquad H_2A^- + H_2O \leftrightarrows H_3A + OH^-$ $\quad K_{b3} = K_w K_{a1}^{-1}$

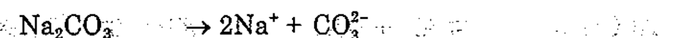
Khi $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ thì $K_{a3}^{-1} >> K_{a2}^{-1} >> K_{a1}^{-1}$, vì vậy $K_{b1} >> K_{b2} >> K_{b3}$. Như vậy sự proton hoá của nấc 1 là chiếm ưu thế và ta có thể tính cân bằng của đa bazơ như một đơn bazơ:

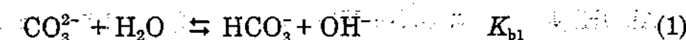

$$A^{3-} + H_2O \leftrightarrows HA^{2-} + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}}$$

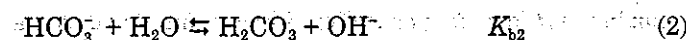
C $\quad$ *C*

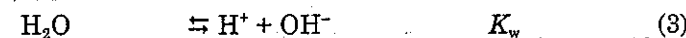
[ ] $\quad C - x \quad x \quad x$

Ví dụ 2.28: Tính $[H^+]$, $[HCO_3^-]$ và pH của dung dịch Na_2CO_3 0,10*M*.


$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$


$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1}$ $\quad (1)$


$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$ $\quad K_{b2}$ $\quad (2)$


$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w$ $\quad (3)$

$K_{b1} = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/10^{-10,33} = 10^{-3,67}$; $K_{b2} = K_w/K_{a1} = 10^{-14}/10^{-6,35} = 10^{-7,65}$

$K_{b1} >> K_{b2} >> K_w$, nên cân bằng (1) là chủ yếu:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1}$$

C 0,10

[ ] $0,10 - x$ $\quad x \quad x$

Kết quả tính cho ta: $[HCO_3^-] = [OH^-] = 4,62.10^{-3}$; pOH = 2,34; pH = 11,66.

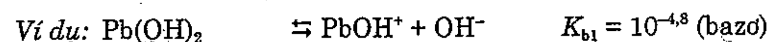
★ Đối với các đa axit và đa bazơ có các hằng số phân li kế tiếp gần nhau thì phải áp dụng ĐKP để tính lặp nồng độ $[H^+]$ cho đến khi hội tụ.

§5. CÁC CHẤT ĐIỆN LI LƯỠNG TÍNH

Các chất vừa có tính axit (cho proton) vừa có tính bazơ (thu proton) được gọi là các chất lưỡng tính. Thuộc loại này gồm có:

• Các ***hiđroxit của một số kim loại*** (nhôm, crom, kẽm, thiếc, chì, v.v...)

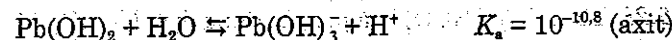
Ví dụ:



$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-4,8} \text{ (bazơ)}$$



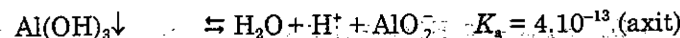
$$PbOH^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-6,0}$$



$$Pb(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-10,8} \text{ (axit)}$$



$$Al(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^- \qquad K_b = 10^{-32,4} \text{ (bazơ)}$$

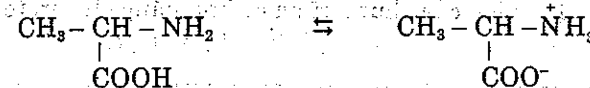


$$Al(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons H_2O + H^+ + AlO_2^- \qquad K_a = 4.10^{-13} \text{ (axit)}$$

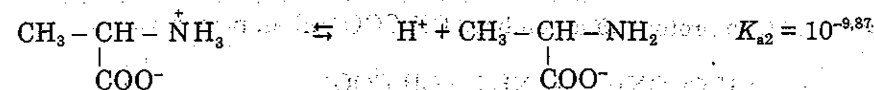
• Các ***aminoaxit*** là những chất điện li lưỡng tính do sự có mặt đồng thời trong phân tử các nhóm amin có tính bazơ và nhóm cacboxyl có tính axit.

Ví dụ, axit α–aminopropionic ($C_3H_7O_2N$)

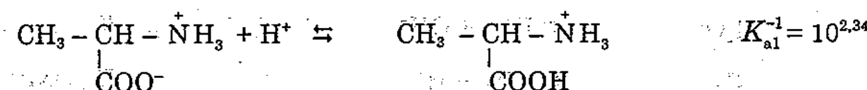
Trong dung dịch có các cân bằng:



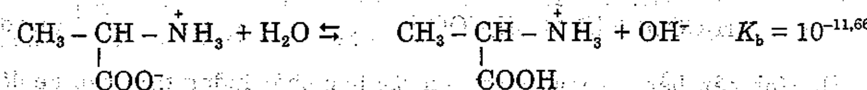
$$CH_3-CH(COOH)-NH_2 \rightleftharpoons CH_3-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3$$



$$CH_3-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons H^+ + CH_3-CH(COO^-)-NH_2 \qquad K_{a2} = 10^{-9,87}$$



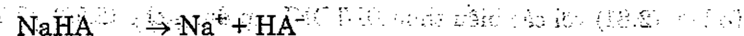
$$CH_3-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-CH(COOH)-\overset{+}{N}H_3 \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{2,34}$$



$$CH_3-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-CH(COOH)-\overset{+}{N}H_3 + OH^- \qquad K_b = 10^{-11,66}$$

• ***Các muối axit*** là các muối được tạo thành do sự trung hoà không hoàn toàn các đa axit. Ví dụ: NaH_2PO_4 do H_3PO_4 bị trung hoà hết nấc 1, Na_2HPO_4 do axit bị trung hoà hết 2 nấc đầu.

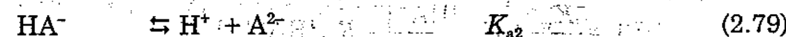
Trong trường hợp tổng quát đối với muối axit NaHA trong dung dịch có các cân bằng:



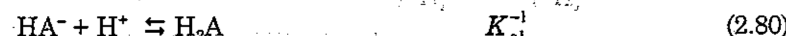
$$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (2.78)$$



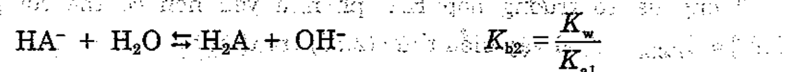
$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (2.79)$$



$$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A \qquad K_{a1}^{-1} \qquad (2.80)$$

HA^- vừa là axit (2.79), vừa là bazơ (2.80), vì vậy muối axit NaHA là hợp chất lưỡng tính.

Để đánh giá định hướng pH của dung dịch có thể so sánh K_{a2} (2.79) với K_{b2} được tổ hợp từ các cân bằng (2.78) và (2.80):

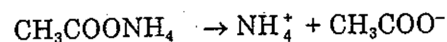


$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Nếu $K_{a2} > K_{b2}$ thì dung dịch có phản ứng axit, ngược lại nếu $K_{b2} > K_{a2}$ thì pH > 7.

• ***Muối của axit và bazơ yếu:*** Các muối của axit yếu và bazơ yếu cũng là chất điện li lưỡng tính, vì các ion của chúng cũng có khả năng cho proton và thu proton.

Chẳng hạn, CH_3COONH_4 (muối của CH_3COOH và NH_3) cho ta cation axit NH_4^+ (cho proton) và anion bazơ CH_3COO^- (nhận proton):



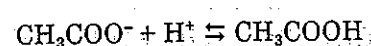
$$CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_{a1} \text{ (axit)}$$



$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad K_{a2}^{-1} \text{ (bazơ)}$$

Để tính cân bằng trong dung dịch các hợp chất lưỡng tính cần kể đến cả hai loại cân bằng cho và thu proton. Đối với muối NaHA với mức không HA^- ta có 2 quá trình cho proton (2.78) và (2.79) và quá trình thu proton (2.80).

Phương trình ĐKP:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A] \qquad (2.81)$$

Tổ hợp (2.81) với các biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho (2.78), (2.79), (2.80) ta có:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + K_{a2}\frac{[HA^-]}{[H^+]} - K_{a1}^{-1}[HA^-][H^+] \qquad (2.82)$$

Sau khi tổ hợp (2.82) ta có:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}[HA^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]}} \qquad (2.83)$$

Trong đa số trường hợp HA^- phân li yếu nên có thể coi gần đúng $[HA^-] \approx C_{NaHA} = C$, vì vậy biểu thức (2.83) trở thành:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}C}{1 + K_{a1}^{-1}C}} \qquad (2.84)$$

Trong trường hợp $K_w << K_{a2}C$ (2.85)

$$K_{a1}^{-1}C >> 1 \text{ hay } K_{a1} << C \qquad (2.86)$$

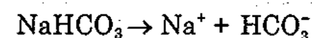
thì biểu thức (2.84) trở thành biểu thức đơn giản:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \qquad (2.87)$$

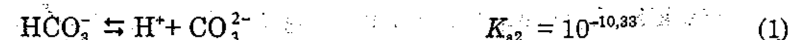
hay

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \qquad (2.88)$$

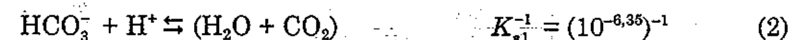
Ví dụ 2.29: Dung dịch $NaHCO_3$ có phản ứng axit hay bazơ? Đánh giá pH của dung dịch $NaHCO_3$ 0,020*M*.



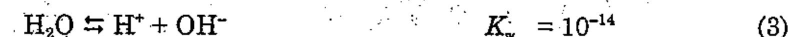
$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-10,33} \qquad (1)$$

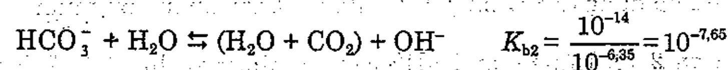


$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons (H_2O + CO_2) \qquad K_{a1}^{-1} = (10^{-6,35})^{-1} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

Tổ hợp (2) và (3) ta có:



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons (H_2O + CO_2) + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,35}} = 10^{-7,65}$$

$K_{b2} > K_{a2} \rightarrow$ dung dịch có phản ứng bazơ

Kiểm tra điều kiện áp dụng công thức (2.85) và (2.86)

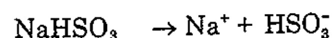
$$K_w\ (10^{-14}) < K_{a2}C\ (2.10^{-12,33})$$

$$K_{a1}\ (10^{-6,35}) << C(2.10^{-2})$$

Vì vậy có thể áp dụng (2.88).

$$pH = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

Ví dụ 2.30: Dung dịch $NaHSO_3$ có phản ứng axit hay bazơ? Tính pH của dung dịch $NaHSO_3$ $1,00.10^{-3}M$.



$$NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$$



$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-7,21} \qquad (1)$$



$$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons (H_2O + SO_2) \qquad K_{a1}^{-1} = (10^{-1,76})^{-1} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

Tổ hợp (2) và (3) ta có:



$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons (H_2O + SO_2) + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-12,24}$$

$K_{b2} << K_{a2}$: Dung dịch có phản ứng axit.

Kiểm tra điều kiện áp dụng (2.85):

Điều kiện $K_w << K_{a2}C$ thoả mãn, song điều kiện (2.86) ($K_{a1} << C$) không thoả mãn, vì vậy phải áp dụng biểu thức:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}C}{1+K_{a1}^{-1}C}} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C}{K_{a1}+C}} = 7,64.10^{-6}$$

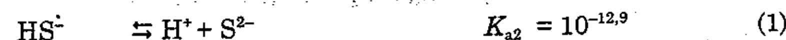
pH = 5,12

Nếu áp dụng (2.88) thì pH = 4,49, sai khác nhau quá nhiều!

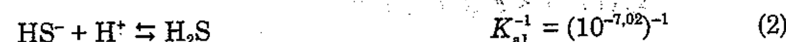
Ví dụ 2.31: Dung dịch NaHS có phản ứng axit hay bazơ? Đánh giá pH của dung dịch NaHS $1,00.10^{-2}M$.



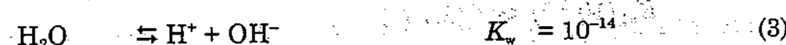
$$NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,9} \qquad (1)$$



$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = (10^{-7,02})^{-1} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

Tổ hợp (2) và (3) ta có:



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-14}/10^{-7,02} = 10^{-6,98}$$

$K_{b2} >> K_{a2}$: Dung dịch có phản ứng bazơ.

Việc kiểm tra cho thấy điều kiện gần đúng (2.85) không thoả mãn, vì $K_{a2}C \approx K_w$. Điều kiện (2.86) $K_{a1} << C$ thoả mãn.

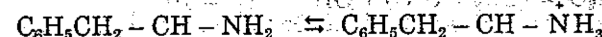
Biểu thức (2.84) trở thành:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(K_w + K_{a2}C)K_{a1}}{C}} = 3,28.10^{-10}M$$

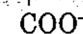
pH = 9,48

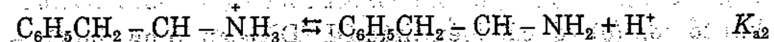
Nếu áp dụng (2.88) thì pH = 9,96 khác quá nhiều!

Ví dụ 2.32: Đánh giá pH của dung dịch phenylalanin $0,0010M$.



$$C_6H_5CH_2-CH(COOH)-NH_2 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3$$

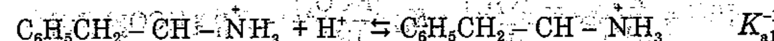

COOH

COO⁻



$$C_6H_5CH_2-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-CH(COO^-)-NH_2 + H^+ \qquad K_{a2}$$


COO⁻

COO⁻



$$C_6H_5CH_2-CH(COO^-)-\overset{+}{N}H_3 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-CH(COOH)-\overset{+}{N}H_3 \qquad K_{a1}^{-1}$$


COO⁻

COOH

$K_{a2} = 10^{-9,18}$; $\qquad K_{a1} = 10^{-2,21}$

Ở đây, $K_{b2} = K_wK_{a1}^{-1} = 10^{-11,79} < K_{a2}$ $(10^{-9,18})$ → dung dịch có phản ứng axit. Việc kiểm tra cho thấy các điều kiện gần đúng (2.85) và (2.86) đều không hoàn toàn thoả mãn, vì vậy cần áp dụng (2.83).

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}+10^{-9,18}.10^{-3}}{1+10^{2,21}.10^{-3}}} = 7,59.10^{-7}M$$

pH = 6,12

Nếu tính theo (2.88) thì pH = 5,70 sai khác nhiều.

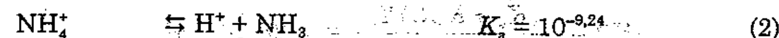
Ví dụ 2.33: Đánh giá pH của dung dịch NH_4HCO_3 0,10*M*.



$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4^+ + HCO_3^-$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$



$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \qquad K_a = 10^{-9,24} \qquad (2)$

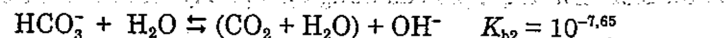


$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-10,33} \qquad (3)$



$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons (H_2O + CO_2) \qquad K_{a1}^{-1} = (10^{-6,35})^{-1} \qquad (4)$

Việc tổ hợp (1) và (4) cho ta:



$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons (CO_2 + H_2O) + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65}$

$K_{b2} > K_a\ (10^{-9,24}) > K_{a2}\ (10^{-10,33}) \rightarrow$ dung dịch có phản ứng bazơ.

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [NH_3] + [CO_3^{2-}] - [CO_2]$ (5)

Sau khi tổ hợp (5) với các biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho (1) – (4) ta có:

$$[H^+] = \frac{Kw}{[H^+]} + K_a\frac{[NH_4^+]}{[H^+]} + K_{a2}\frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} - K_{a1}^{-1}\,[HCO_3^-]\,[H^+]$$

và $$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw + K_a[NH_4^+] + K_{a2}[HCO_3^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HCO_3^-]}}$$

Với điều kiện gần đúng $[NH_4^+] = [HCO_3^-] \approx C$, $K_w << K_aC \approx K_{a2}C$ ta được:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-9,24}.10^{-1} + 10^{-10,33}.10^{-1}}{10^{+6,35}.10^{-1}}} = 1,67.10^{-8}$$

pH = 7,78

Dung dịch NH_4HCO_3 có tính axit hơn dung dịch $NaHCO_3$, vì ở đây ngoài quá trình cho proton của HCO_3^- còn có quá trình cho proton của ion NH_4^+.

§6. DUNG DỊCH ĐỆM

1. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH ĐỆM

Nhiều phản ứng hoá học, sinh hoá xảy ra thuận lợi ở pH xác định. Để duy trì pH thích hợp không đổi, người ta phải tiến hành phản ứng hoá học trong môi trường đệm. Như vậy, *dung dịch đệm là những dung dịch có khả năng điều chỉnh sao cho pH của hệ ít thay đổi bất kể quá trình hoá học có giải phóng hay thu nhận ion hiđro*. Dung dịch đệm là hỗn hợp của một axit yếu HA và bazơ liên hợp A[(1)], ví dụ $CH_3COOH + CH_3COO^-$; $HCOOH + HCOO^-$; $NH_4^+ + NH_3$; $HCO_3^- + CO_3^{2-}$; $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$; v.v...

Dung dịch đệm cũng có thể là dung dịch muối axit của các đa axit, ví dụ dung dịch kali hiđrophtalat $KHC_8H_4O_4$, dung dịch natri hiđrocacbonat $NaHCO_3$.

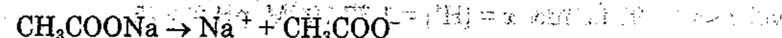
Bản chất tác dụng đệm được thể hiện ở chỗ: Khi thêm vào hệ một lượng axit mạnh thì bazơ liên hợp có mặt (A) sẽ thu proton để tạo ra một lượng tương đối bé HA so với lượng HA đã có sẵn, do đó pH giảm không nhiều; Còn nếu thêm vào hệ một lượng bazơ mạnh thì nó sẽ bị HA trung hòa tạo ra một lượng tương đương bazơ yếu A, lượng này tương đối bé so với lượng bazơ A đã có sẵn, vì vậy pH tăng lên không đáng kể.

Ví dụ 2.34: Đánh giá sự thay đổi pH của hỗn hợp đệm A gồm có CH_3COOH 0,10*M* và CH_3COONa 0,10*M*.

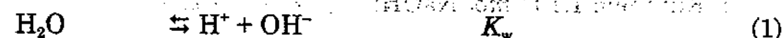
a) Khi thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1,000 *lít* dung dịch A.

b) Khi thêm 0,0010 *mol* NaOH vào 1,000 *lít* dung dịch A.

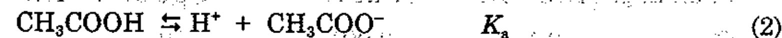
Trong dung dịch A có các cân bằng:



$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (1)$

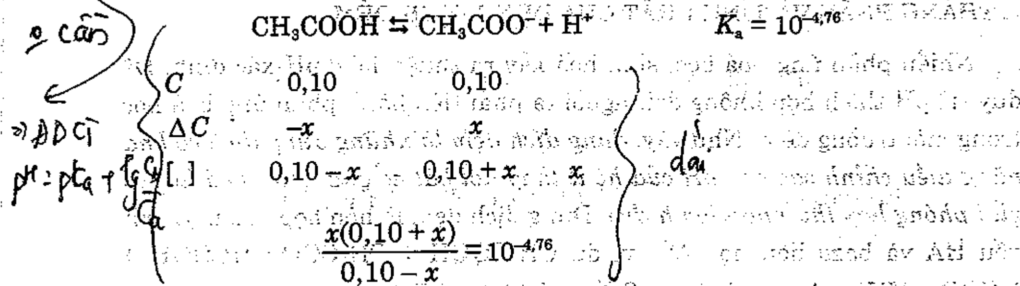


$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a \qquad (2)$

---

(1) Để đơn giản và khái quát, chúng tôi không ghi điện tích, ở đây HA, A có thể có điện tích, hoặc không mang điện tích.

Vì $K_a \dfrac{C_a}{C_b} = 10^{-4,76} >> 10^{-7}$ nên có thể coi quá trình (2) là chủ yếu và có thể áp dụng sơ đồ Kamar để tính cân bằng.



$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

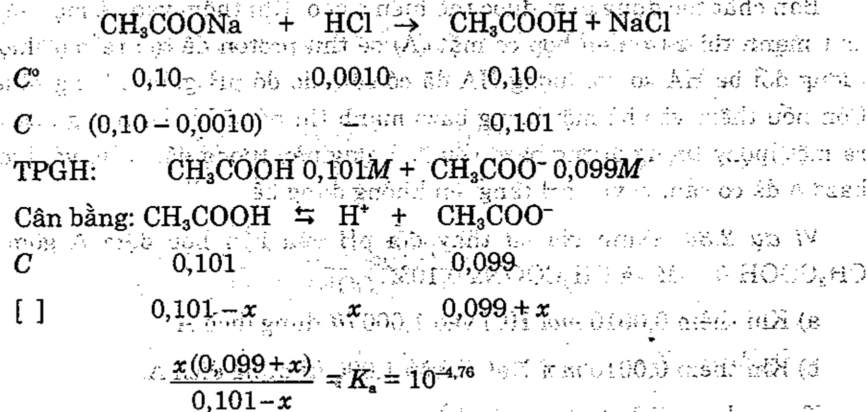
C	0,10	0,10	
ΔC	$-x$	x	
[ ]	$0,10 - x$	$0,10 + x$	x

$$\frac{x(0,10 + x)}{0,10 - x} = 10^{-4,76}$$

với $x << 0,10$ ta có: $x = [H^+] = 10^{-4,76}M$, pH = 4,76

a) Thêm $1,0.10^{-3}$ *mol* HCl vào 1 *lít* hỗn hợp A.

Phản ứng xảy ra:



$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

C^o	0,10	0,0010	0,10
C	(0,10 – 0,0010)		0,101

TPGH: CH_3COOH 0,101M + CH_3COO^- 0,099M

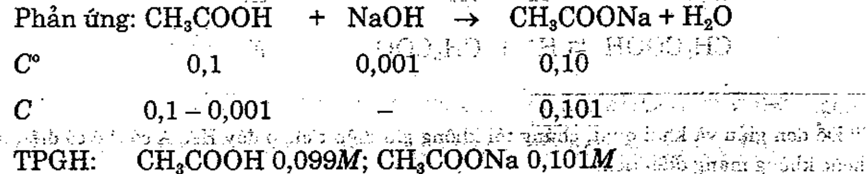
Cân bằng: $CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^-$

C	0,101		0,099
[ ]	$0,101 - x$	x	$0,099 + x$

$$\frac{x(0,099 + x)}{0,101 - x} = K_a = 10^{-4,76}$$

với $x << 0,099$ ta được $x = [H^+] = 1,77.10^{-5}M$, pH = 4,75.

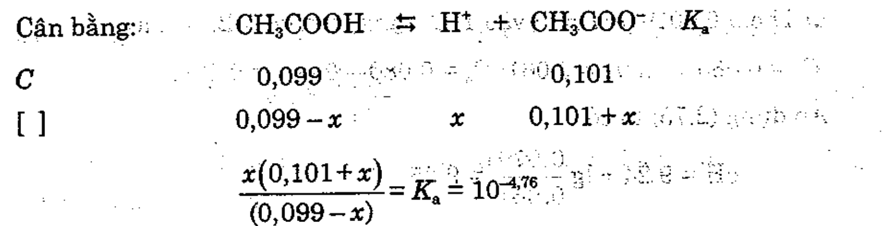
b) Khi thêm 1.10^{-3} *mol* NaOH:



Phản ứng: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

C^o	0,1	0,001	0,10
C	0,1 – 0,001	–	0,101

TPGH: CH_3COOH 0,099M; CH_3COONa 0,101M



Cân bằng: $CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^- \quad K_a$

C	0,099		0,101
[ ]	$0,099 - x$	x	$0,101 + x$

$$\frac{x(0,101 + x)}{(0,099 - x)} = K_a = 10^{-4,76}$$

$x << 0,099 \rightarrow x = [H^+] = 1,70.10^{-5}M$, pH = 4,77.

Như vậy, việc thêm 0,0010 *mol* HCl hoặc 0,00100 *mol* NaOH vào 1 *lít* dung dịch đệm axetat ($CH_3COOH + CH_3COONa$) 0,10M chỉ làm thay đổi pH trong giới hạn ± 0,01 đơn vị pH. Trong khi đó nếu thêm một lượng như vậy của HCl hoặc NaOH vào 1 *lít* nước (pH = 7) sẽ làm thay đổi ± 4 đơn vị pH.

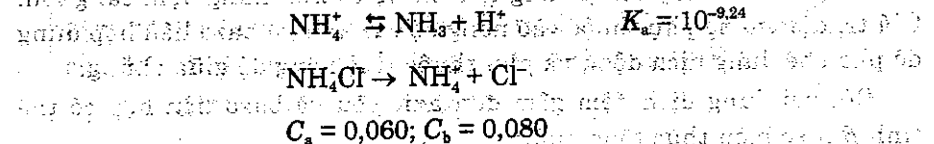
Một đặc điểm khác của dung dịch đệm là pH của hỗn hợp đệm ít thay đổi khi pha loãng. Khi pha loãng thì nồng độ của axit và bazơ liên hợp (các thành phần của hệ đệm) đều giảm như nhau, do đó pH cũng không thay đổi (nếu bỏ qua hiệu ứng lực ion).

Công thức tính gần đúng pH của dung dịch đệm:

Đối với hệ đệm HA (C_a) + A (C_b) nếu các điều kiện gần đúng thỏa mãn (pH >> 7 hoặc << 7; $[H^+]$, $[OH^-] << C_a, C_b$) ta có thể áp dụng biểu thức gần đúng (2.75):

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a}$$

Ví dụ 2.35: Đánh giá sự biến đổi pH của dung dịch đệm B gồm NH_3 0,080M và NH_4Cl 0,060M sau khi thêm: a) 0,0010 *mol* HCl; b) 0,0010 *mol* NaOH vào 1 *lít* dung dịch B.



$$NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$C_a = 0,060;\ C_b = 0,080$$

Áp dụng (2.75):

$$pH = 9,24 + \lg\frac{0,080}{0,060} = 9,36$$

a) Thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1 *lít* dung dịch đệm B. Khi ấy:

$C_a = 0,060 + 0,001 = 0,061$; $C_b = 0,080 - 0,001 = 0,079$.

Áp dụng (2.75) ta có:

$$pH = 9,24 + \lg\frac{0,079}{0,061} = 9,35$$

Các điều kiện tính gần đúng hoàn toàn thỏa mãn.

Vậy khi thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1 *lít* dung dịch đệm NH_3 0,080*M* và NH_4Cl 0,060*M* thì pH chỉ giảm 0,01 đơn vị.

b) Thêm 0,001 *mol* NaOH vào 1 *lít* dung dịch B:

$C_a = 0,060 - 0,001 = 0,059M$; $C_b = 0,080 + 0,001 = 0,081M$.

Áp dụng (2.75) ta có:

$$pH = 9,24 + \lg\frac{0,081}{0,059} = 9,38$$

Vậy khi thêm 0,001 *mol* NaOH vào 1 *lít* dung dịch B pH chỉ tăng 0,02 đơn vị.

2. ĐỆM NĂNG

Đệm năng là số *mol* bazơ mạnh (hoặc axit mạnh) cần cho vào 1 *lít* dung dịch đệm để làm tăng (hoặc giảm) pH 1 đơn vị.

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \qquad (2.89)$$

β là đệm năng, *db* là số *mol* bazơ mạnh, *da* là số *mol* axit mạnh thêm vào để làm biến đổi *d*pH đơn vị pH, dấu âm (–) chỉ pH giảm khi thêm axit.

Từ (2.89) ta thấy khi β càng lớn thì hệ có khả năng đệm càng lớn. Giá trị đệm năng phụ thuộc vào nồng độ các axit và bazơ liên hợp dùng để pha chế dung dịch đệm, và phụ thuộc tỉ lệ nồng độ giữa chúng.

Đối với dung dịch đệm gồm đơn axit yếu và bazơ liên hợp có thể tính β theo biểu thức tổng quát:

$$\beta = 2,3.\left[\frac{CK_a[H^+]}{(K_a+[H^+])^2} + \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+]\right] \qquad (2.90)$$

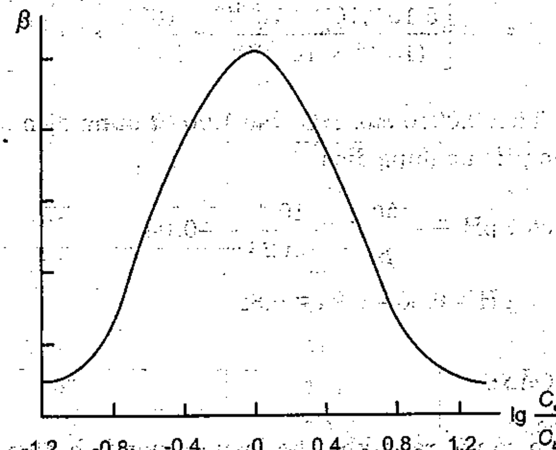
Khi $[H^+]$, $[OH^-] << C$ thì có thể tính β theo biểu thức gần đúng:

$$\beta = 2,3.\frac{C_aC_b}{C} \qquad (2.91)$$

Đệm năng sẽ cực đại khi nồng độ của axit và bazơ liên hợp bằng nhau và có giá trị bằng:

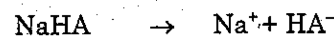
$$\beta_{max} = 0,576C \quad (C = C_a + C_b) \qquad (2.92)$$

Trên hình 2.2 ta thấy β = max khi $C_a = C_b$; $\lg\frac{C_b}{C_a} = 0$; β giảm dần khi $\lg\frac{C_b}{C_a}$ tăng hoặc giảm.

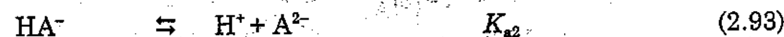


Hình 2.2 Sự phụ thuộc đệm năng β với tỉ số lg C_b/C_a

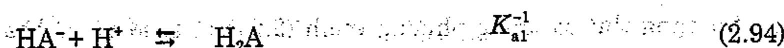
★ Đối với các dung dịch đệm là muối axit, ví dụ muối NaHA thì đệm năng phụ thuộc nồng độ của muối, tỉ số các hằng số phân li của đa axit. Chẳng hạn, đối với dung dịch đệm NaHA:



$$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$$
$$C$$



$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (2.93)$$



$$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A \qquad K_{a1}^{-1} \qquad (2.94)$$

HA^- vừa đóng vai trò axit, vừa là bazơ.

$$\beta = 2{,}3.2C\,\frac{\sqrt{K_{a2}/K_{a1}}}{1+2\sqrt{K_{a2}/K_{a1}}} \qquad (2.95)$$

và khi $K_{a2} << K_{a1}$ thì:

$$\beta = 2{,}3.2C\sqrt{K_{a2}/K_{a1}} \qquad (2.96)$$

Ví dụ 2.36: Tính đệm năng của dung dịch đệm photphat ($Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$, $C = 0{,}05M$) có pH = 6,86.

Từ (2.90) ta tính ra:

$$\beta = 2{,}3.\left[\frac{5.10^{-2}.10^{-7,21}.10^{-6,86}}{(10^{-7,21}+10^{-6,86})^2} + \frac{10^{-14}}{10^{-6,86}} + 10^{-6,86}\right] = 0{,}024$$

Ví dụ 2.37: Thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1,00 *lít* dung dịch đệm photphat 0,050*M*. Tính pH của dung dịch.

Từ (2.89) ta có: $\Delta pH = -\frac{\Delta a}{\beta} = -\frac{10^{-3}}{0{,}024} = -0{,}04$

Vậy pH = 6,86 – 0,04 = 6,82.

3. HỆ SỐ PHA LOÃNG

Ở phần trên có nói rằng khi pha loãng dung dịch đệm thì tỉ số $\frac{C_b}{C_a}$ không thay đổi do đó pH của dung dịch đệm ít thay đổi. Điều này chỉ là gần đúng, bởi vì khi pha loãng thì lực ion của dung dịch thay đổi, hệ số hoạt độ của các chất thay đổi, do đó pH cũng thay đổi ít nhiều.

Thực tế, biểu thức chính xác đánh giá pH của dung dịch đệm (HA + A) phải là:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A]}{[HA]} + \lg\frac{f_A}{f_{HA}} \qquad (2.7)$$

Số hạng thứ ba trong phương trình (2.97) là tỉ số hệ số hoạt độ dạng bazơ và hệ số hoạt độ dạng axit. Các đại lượng này biến đổi khi pha loãng.

★ Để đặc trưng hiệu ứng pha loãng, người ta dùng khái niệm độ pha loãng $\Delta pH_{1/2}$ là độ tăng pH kèm theo sự pha loãng dung dịch đầu có nồng độ đương lượng C_i bằng một thể tích bằng nhau của nước nguyên chất:

$$\Delta pH_{1/2} = pH_{C_{i/2}} - (pH)_{C_i} \qquad (2.98)$$

Nếu khi pha loãng pH tăng thì $\Delta pH_{1/2} > 0$, còn khi giảm thì $\Delta pH_{1/2} < 0$.

Để có thể hình dung ảnh hưởng của sự pha loãng trong bảng 2.1 có ghi một số giá trị độ pha loãng đối với một số hệ đệm ($HA + A^-$) và ($HA^+ + A$).

Bảng 2.1. Độ pha loãng $\Delta pH_{1/2}$ (theo đơn vị pH) đối với hai loại dung dịch đệm ở pH = 4,5 – 9,5 ở các nồng độ C khác nhau

C mol/l	Hệ đệm	
	$HA + A^-$	$HA^+ + A$
0,1	0,028	–0,028
0,05	0,025	–0,025
0,025	0,019	–0,019
0,02	0,017	–0,017
0,01	0,013	–0,013
0,005	0,010	–0,010
0,0025	0,007	–0,007

4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC DUNG DỊCH ĐỆM

Các dung dịch đệm pH được ứng dụng rộng rãi trong thực tế phân tích.

Nhiều phản ứng tách phải được thực hiện ở pH xác định, được thiết lập trong môi trường đệm thích hợp. Ví dụ để tách Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} dưới dạng kết tủa $BaCrO_4$ cần duy trì pH trong khu vực 4 – 5 bằng hỗn hợp đệm axetat ($CH_3COOH + CH_3COO^-$), để tách ion Mg^{2+} ra khỏi các cation khác (Fe^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+},...) cần thiết lập pH từ 8 – 9 bằng hệ đệm amoniac ($NH_3 + NH_4^+$) v.v... Các dung dịch đệm có pH chính xác được dùng làm dung dịch chuẩn trong các phép đo pH. Ví dụ, ở 25°C dung dịch đệm kali

tetraoxalat $KHC_2O_4.H_2C_2O_4$ 0,05M có pH = 1,68; kali hiđrophtalat $KHC_8H_4O_4$ 0,050M có pH = 4,01; dung dịch KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M có pH = 6,86; dung dịch borax $Na_2B_4O_7$ 0,010M có pH = 9,18 là những dung dịch đệm chuẩn quan trọng để chuẩn hóa các máy đo pH.

Nhiều phản ứng sinh hóa (phản ứng enzim) phụ thuộc rất mạnh vào pH. Vì vậy để nghiên cứu động học của các quá trình sinh học quan trọng, người ta phải tiến hành trong các hệ đệm có pH xác định. Các hệ đệm này phải "trơ" về mặt hóa học, nghĩa là không có phản ứng phụ, ví dụ không tạo phức với nhiều cation quan trọng về sinh học như Ca^{2+}, Mg^{2+}; các cấu tử của hệ đệm phải tan tốt trong nước và không được thẩm thấu qua các màng tế bào. Mặt khác, các hệ đệm này phải dùng được để kiểm tra pH trong khu vực 6 – 8. Để thích hợp cho mục đích này, người ta thường sử dụng các axit hoặc bazơ hữu cơ phức tạp.

★ Một số hệ đệm thuộc loại này có ghi trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Một số hệ đệm thường được dùng trong nghiên cứu sinh hoá và sinh học (¹)

Tên thường gọi	Tên hoá học	pK_a (20°C)
MES	Axit 2–(N–morpholino) etansunfonic	6,15
MOPSO	Axit 3–(N–morpholino)–2–hiđroxipropansunfonic	6,95
MOPS	Axit 3–(N–morpholino)propansunfonic	7,15
HEPES	Axit N–2 hiđroxietylpiperazin–N'–etansunfonic	7,55
TAPSO	Axit 3–[N–tris(hiđroximetyl)metylamino]– 2–hiđroxipropansunfonic	7,7
Trixin	N–Tris(hiđroximetyl) metylglixin	8,15
Tris	Tris(hiđroximetyl) aminoetan	8,3
Glixylglixin		8,4

(¹) Trích từ tài liệu [8], trang 137.

– Để pha chế dung dịch đệm có β = max ứng với pH = pK_a cần kiềm hoá hoặc axit hoá các chất đã cho theo tỉ lệ thích hợp.

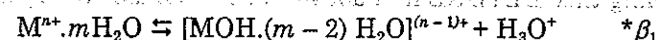
– Một số hệ đệm có khu vực pH rộng hơn (từ 3 – 8) được điều chế từ các dẫn xuất của 2,6–đimetylpiriđin [8, trang 138].

§7. CÂN BẰNG TẠO PHỨC HIĐROXO TRONG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA CÁC ION KIM LOẠI

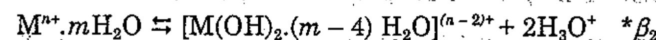
Trong dung dịch nước, các ion kim loại tồn tại dưới dạng các ion hiđrat hóa. Chúng là những axit có khả năng cho proton và tạo ra các phức hiđroxo kim loại. Đặc tính axit của các ion kim loại phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại, vào điện tích của chúng.

Các ion kim loại kiềm không thể hiện tính axit vì hiđroxit của chúng là những bazơ rất mạnh. Các ion kim loại kiềm thổ là những axit rất yếu. Các ion ở trạng thái oxi hóa cao thường có tính axit hơn các ion cùng loại ở trạng thái oxi hóa thấp hơn.

Có thể mô tả sự tạo phức hiđroxo của ion M^{n+} theo sơ đồ tổng quát:

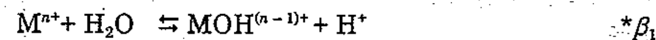


$$M^{n+}.mH_2O \leftrightarrows [MOH.(m-2)\,H_2O]^{(n-1)+} + H_3O^+ \qquad {}^*\beta_1$$

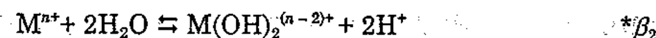


$$M^{n+}.mH_2O \leftrightarrows [M(OH)_2.(m-4)\,H_2O]^{(n-2)+} + 2H_3O^+ \qquad {}^*\beta_2$$

hoặc viết dưới dạng đơn giản hơn:



$$M^{n+} + H_2O \leftrightarrows MOH^{(n-1)+} + H^+ \qquad {}^*\beta_1$$



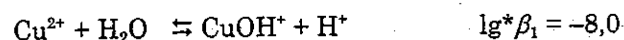
$$M^{n+} + 2H_2O \leftrightarrows M(OH)_2^{(n-2)+} + 2H^+ \qquad {}^*\beta_2$$

Ở đây, ${}^*\beta_1 = K_w\beta_1$; ${}^*\beta_2 = K_w\beta_2$:

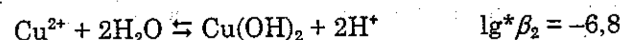
$$\beta_1 = \frac{[MOH]}{[M^{n+}][OH^-]}$$

$$\beta_2 = \frac{[M(OH)_2]}{[M^{n+}][OH^-]^2}$$

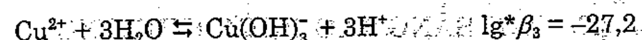
Ví dụ, trong nước ion Cu^{2+} tạo các phức hiđroxo như sau:



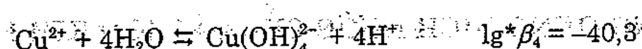
$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_1 = -8,0$



$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_2 = -6,8$



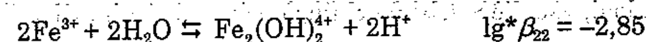
$Cu^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_3^- + 3H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_3 = -27,2$



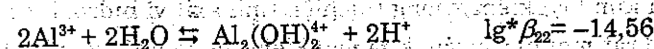
$Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_4 = -40,3$

Khi kiềm hóa dung dịch chứa các ion kim loại thì xuất hiện các phức hiđroxo bậc cao cùng với kết tủa hiđroxit kim loại.

Nhiều ion kim loại đa hóa trị tạo được các phức hiđroxo nhiều nhân. Ví dụ:



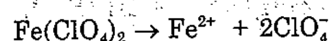
$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_{22} = -2,85$



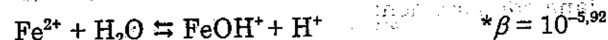
$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\quad \lg{}^*\beta_{22} = -14,56$

Việc đánh giá thành phần cân bằng tạo phức hiđroxo nói chung là khá phức tạp. Trong trường hợp đơn giản khi dung dịch có môi trường axit rõ và có thể bỏ qua sự tạo thành các phức hiđroxo bậc cao thì có thể tính gần đúng cân bằng theo ĐLTDKL như đối với các hệ đơn axit thông thường.

Ví dụ 2.38: Tính pH của dung dịch $Fe(ClO_4)_2$ 0,010*M*.



$Fe(ClO_4)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2ClO_4^-$



$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta = 10^{-5,92}$

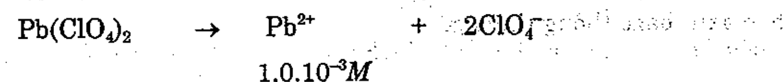
C	10^{-2}		
ΔC	$-x$	x	x
[ ]	$10^{-2} - x$	x	x

$$\frac{x^2}{10^{2} - x} = 10^{-5,92}$$

$x = [H^+] = 10^{-3,96} \rightarrow pH = 3,96$

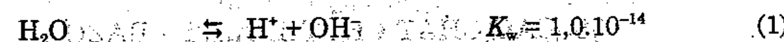
Ví dụ 2.39: Tính cân bằng trong dung dịch $Pb(ClO_4)_2$ $1,0.10^{-3}M$.

Mô tả cân bằng:

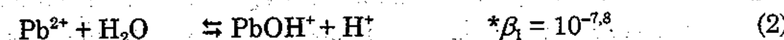


$Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2ClO_4^-$

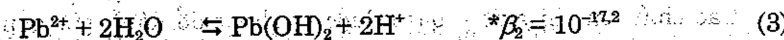
$\qquad 1,0.10^{-3}M$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 1,0.10^{-14}$ $\quad (1)$



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta_1 = 10^{-7,8}$ $\quad (2)$



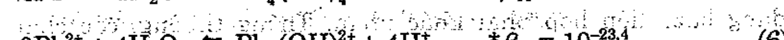
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2H^+$ $\quad {}^*\beta_2 = 10^{-17,2}$ $\quad (3)$



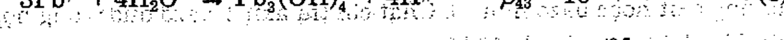
$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$ $\quad {}^*\beta_3 = 10^{-28,0}$ $\quad (4)$



$4Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$ $\quad {}^*\beta_{44} = 10^{-19,9}$ $\quad (5)$



$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$ $\quad {}^*\beta_{43} = 10^{-23,4}$ $\quad (6)$



$6Pb^{2+} + 8H_2O \rightleftharpoons Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^+$ $\quad {}^*\beta_{86} = 10^{-42,7}$ $\quad (7)$

So sánh các cân bằng đã có có thể coi cân bằng (2) là chủ yếu.

Tính gần đúng theo ĐLTDKL áp dụng cho (2)



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad 10^{-7,8}$

C	10^{-3}		
[ ]	$(10^{-3} - x)$	x	x

$$\frac{x^2}{(10^{-3} - x)} = 10^{-7,8} \quad \rightarrow x = 3,98.10^{-6} << 10^{-3}$$

Vậy có thể coi: $[PbOH^+] = 3,98.10^{-6}M$

$[H^+] = 3,98.10^{-6}M$; $m = [Pb^{2+}] = 10^{-3} - 3,98.10^{-6} = 9,96.10^{-4}M$

Việc kiểm tra thành phần cân bằng cho thấy:

$[Pb(OH)_2] = {}^*\beta_2 m h^{-2} = 10^{-17,2}.9,96.10^{-4}.(3,98.10^{-6})^{-2} = 3,97.10^{-10}M$

$[Pb(OH)_3^-] = {}^*\beta_3 m h^{-3} = 10^{-28,0}.9,96.10^{-4}.(3,98.10^{-6})^{-3} = 6,28.10^{-12}M$

$[Pb_4(OH)_4^{4+}] = {}^*\beta_{44} m^4 h^{-4} = 10^{-19,9}.(9,96.10^{-4})^4.(3,98.10^{-6})^{-4} = 4,94.10^{-11}M$

$[Pb_3(OH)_4^{2+}] = {}^*\beta_{43} m^3 h^{-4} = 10^{-23,4}.(9,96.10^{-4})^3.(3,98.10^{-6})^{-4} = 1,56.10^{-11}M$

$[Pb_6(OH)_8^{4+}] = {}^*\beta_{86} m^6 h^{-8} = 10^{-42,7}.(9,96.10^{-4})^6.(3,98.10^{-6})^{-8} = 3,09.10^{-18}M$

Nồng độ $PbOH^+$ là chiếm ưu thế. Vậy cách giải gần đúng có thể chấp nhận.

Trong trường hợp các quá trình tạo các phức hiđroxo xảy ra với mức độ tương đương thì có thể tính lặp theo điều kiện proton như đối với các hỗn hợp axit, bazơ thông thường.

§8. CÁC CHẤT CHỈ THỊ AXIT – BAZƠ

Các chất chỉ thị axit – bazơ được sử dụng để đánh giá gần đúng pH của các dung dịch. Yêu cầu cơ bản đối với một chất chỉ thị axit – bazơ là chúng phải thay đổi màu thuận nghịch với pH của dung dịch. Muốn vậy, chất chỉ thị phải là một axit hoặc một bazơ, mà màu của dạng axit và dạng bazơ liên hợp phải khác nhau. Thông thường, các chất chỉ thị là những axit hoặc bazơ hữu cơ. Chất chỉ thị axit – bazơ được tổng hợp đầu tiên là phenolphtalein (*Luck, 1877*).

Khi phân tử axit của chất chỉ thị nhường proton thì có sự chuyển vị nội phân làm thay đổi cấu trúc phân tử đưa tới sự biến đổi màu.

1. KHOẢNG pH CHUYỂN MÀU CỦA CHẤT CHỈ THỊ

Mỗi chất chỉ thị thay đổi màu ở một khu vực pH xác định mà ta gọi là khoảng pH chuyển màu.

Để đơn giản ta kí hiệu dạng axit là HIn và dạng bazơ liên hợp là In^-. Cân bằng phân li của chất chỉ thị được viết:


$$HIn \leftrightarrows H^+ + In^- \qquad K_a$$

Theo ĐLTDKL ta có hoạt độ ion hiđro:

$$(H^+) = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \cdot \frac{f_{HIn}}{f_{In^-}}$$

và

$$pH = -\lg(H^+) = pK_a + \frac{[In^-]}{[HIn]} + \lg\frac{f_{In^-}}{f_{HIn}} \qquad (2.99)$$

Trong trường hợp có thể coi $f_{In^-} = f_{HIn} = 1$ thì biểu thức (2.99) trở thành

$$pH = pK_a + \lg\frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (2.100)$$

Màu của chất chỉ thị phụ thuộc tỉ số $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ mà tỉ số này theo (2.100) lại phụ thuộc pH. Ở pH cao thì $[In^-] >> [HIn]$, chất chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng bazơ, ở pH thấp thì $[HIn] >> [In^-]$, dạng axit chiếm ưu thế.

Thông thường mắt ta không thể phân biệt sự tồn tại của cả 2 dạng có màu nếu nồng độ của một trong hai dạng vượt quá 10 lần nồng độ của dạng kia.

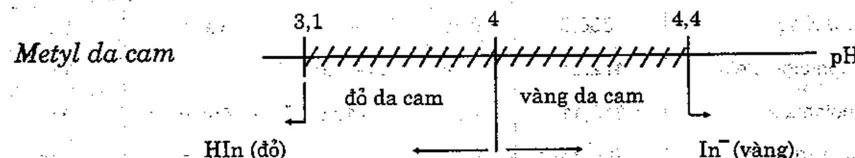
Nếu $[HIn] > 10[In^-]$ thì mắt ta chỉ thấy màu của dạng HIn. Ở đây $pH < pK_a - 1$.

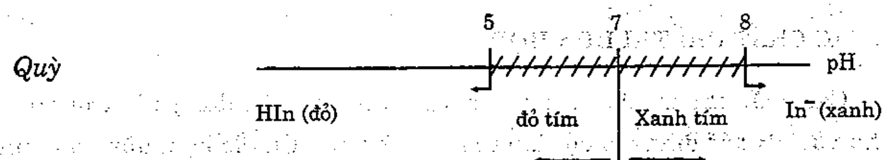
Nếu $[In^-] > 10[HIn]$ thì mắt ta chỉ thấy màu dạng In^-. Ở đây $pH > pK_a + 1$.

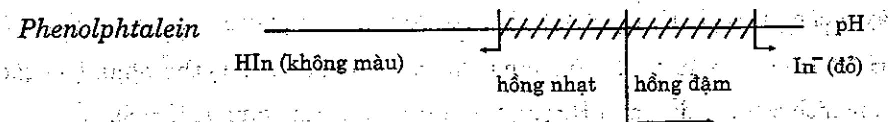
Như vậy chất chỉ thị chỉ thay đổi màu trong khoảng:

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

Khoảng pH này được gọi là khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị. Chẳng hạn, khoảng chuyển màu của quỳ là 5 < pH < 8 có nghĩa là ở pH < 5 quỳ tồn tại ở dạng HIn (màu đỏ), ở pH > 8 ở dạng In^- (xanh); từ 6 đến 8 chất chỉ thị có màu từ đỏ tím sang xanh tím. Sơ đồ khoảng pH chuyển màu của một số chất chỉ thị thông dụng như sau:







Trong bảng 2.3 có giới thiệu các chất chỉ thị phổ biến, khoảng chuyển màu và màu các dạng axit, bazơ của chúng.

Bảng 2.3. Đặc tính một số chất chỉ thị axit – bazơ

Chất chỉ thị	Khối lượng mol (M)	pK_a	Khoảng pH chuyển màu	Màu	
				Dạng axit (HIn)	Dạng bazơ (In)
Thymol xanh	466,27	1,65	1,2 – 2,8	đỏ	vàng
Metyl da cam	327,2	3,52	3,1 – 4,4	đỏ	vàng
Bromphenol xanh	669,8	4,10	3,0 – 4,6	vàng	tía
Metyl đỏ	269,14	5,0	4,2 – 6,3	đỏ	vàng
Bromcrezol tía	540,02	6,40	5,2 – 6,8	đỏ	tía
Quỳ	215,21	6,6	5,0 – 8,0	đỏ	xanh
Đỏ trung tính	288,65	6,85	6,8 – 8,0	đỏ	da cam
Bromthymol xanh	642,09	7,3	6,0 – 7,6	vàng	xanh
Phenol đỏ	322	8,08	6,4 – 8,2	vàng	đỏ
o–Crezol đỏ	386,5	8,46	7,2 – 8,8	vàng	tía
α–Naphtolphtalein	422,26	8,4	7,0 – 9,0	vàng	lục
Phenolphtalein	318,11	9,77	8,2 – 10,0	Không màu	đỏ
Thymol xanh	466,27	9,20	8,0 – 9,6	Vàng	xanh
Thymolphtalein	741,23	9,7	9,3 – 10,5	Không màu	xanh

2. CÁC CHẤT CHỈ THỊ HỖN HỢP

Các chất chỉ thị đơn chỉ cho phép đánh giá gần đúng pH trong một khu vực pH xác định với độ chính xác ± 1 đơn vị. Chẳng hạn, dùng quỳ tím chỉ có thể phân biệt các dung dịch có pH từ 5 – 8. Không thể phân biệt các dung dịch có pH < 5 vì trong các dung dịch này quỳ đều có màu đỏ. Cũng vậy ở các dung dịch có pH > 8 thì quỳ đều có màu xanh. Các dung dịch có pH từ 5 – 8 có màu từ đỏ tím sang tím xanh. Ở đây chỉ có thể phân biệt các dung dịch có màu đỏ tím (pH ~ 5), tím (pH ~ 7) và tím xanh (pH ~ 8).

Để xác định pH chính xác hơn và mở rộng khu vực xác định pH, người ta dùng các chất chỉ thị hỗn hợp sao cho sự đổi màu xảy ra ở một khoảng pH tương đối hẹp và có sự thay đổi màu liên tục theo sự thay đổi pH. Người ta thường trộn các chất chỉ thị khác nhau với tỉ lệ thích hợp sao cho khi pH tăng thì màu biến đổi dần từ đỏ sang tím. Trong bảng 2.4 có cho thành phần của 3 loại chỉ thị hỗn hợp (với nồng độ g/l trong dung dịch rượu etylic 60%).

Bảng 2.4. Thành phần của một số loại chỉ thị hỗn hợp

Chất chỉ thị thành phần	Chỉ thị hỗn hợp N°1	Chỉ thị hỗn hợp N°2	Chỉ thị hỗn hợp N°3
Metyl da cam	0,03	–	–
Metyl vàng	–	0,02	0,01
Metyl đỏ	0,15	0,03	0.013
Bromthymol xanh	0,30	0,40	0,16
Naphtolphtalein	–	0,40	0,24
Crezolphtalein	–	0,20	0,16
Phenolphtalein	0,35	0,20	0,40
Alizarin vàng G	–	–	0,30

Sau đây là sự biến đổi màu sắc theo pH của chất chỉ thị hỗn hợp N°1 :

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
Màu	đỏ	đỏ da cam	da cam	vàng	vàng lục	xanh lục	xanh	tím

§9. PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ TRONG DUNG MÔI KHÁC NƯỚC

1. PHÂN LOẠI CÁC DUNG MÔI

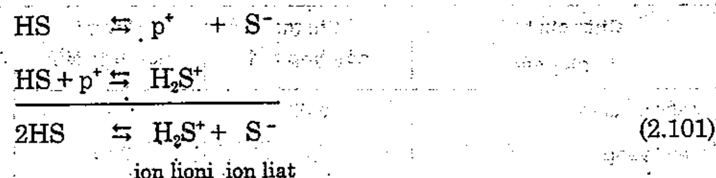
Về nguyên tắc, mọi chất lỏng đều có thể dùng làm dung môi. Có các dung môi phân tử trong đó tồn tại chủ yếu các phân tử không mang điện (ví dụ: nước, rượu, amoniac lỏng, các axit cacboxylic, các amin, v.v...). Có các dung môi

ion trong đó chỉ có các cation và ainon (ở nhiệt độ cao) và loại dung môi kim loại và kim loại nóng chảy.

Các dung môi phân tử đóng vai trò quan trọng, trong đó các dung môi lưỡng tính là phổ biến hơn cả.

2. PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ TRONG DUNG MÔI LƯỠNG TÍNH

Trong các dung môi lưỡng tính có quá trình tự phân proton của các phân tử dung môi. Chẳng hạn, với dung môi HS



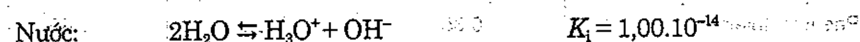
$$HS \rightleftarrows p^+ + S^-$$
$$HS + p^+ \rightleftarrows H_2S^+$$
$$2HS \rightleftarrows H_2S^+ + S^- \quad (2.101)$$

ion lioni ion liat

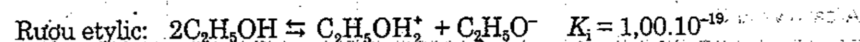
Tích số ion của dung môi

$$[H_2S^+][S^-] = K_i \quad (2.102)$$

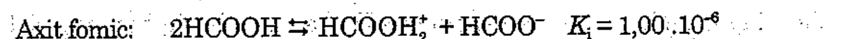
Ví dụ, phản ứng tự phân proton của một số dung môi lưỡng tính:



Nước: $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ $K_i = 1{,}00.10^{-14}$



Rượu etylic: $2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$ $K_i = 1{,}00.10^{-19}$



Axit fomic: $2HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + HCOO^-$ $K_i = 1{,}00.10^{-6}$

Cũng như trong nước, trong dung môi lưỡng tính HS ta có

$$pH = -lg[H_2S^+];\ pS = -lg[S^-]$$

Và $pK_i = pH + pS$

Trong dung môi nguyên chất $pH = pS = \frac{1}{2}pK_i$

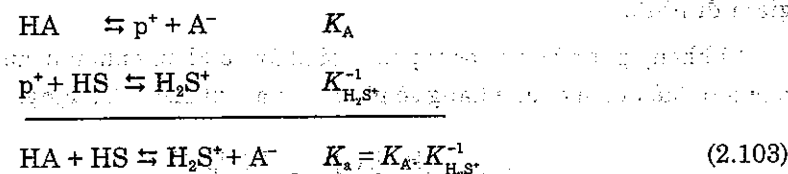
Dung dịch sẽ có phản ứng axit khi $[H_2S^+] > [S^-]$ hoặc pH < pS, sẽ có phản ứng bazơ khi $[H_2S^+] < [S^-]$ hoặc pH > pS.

Nói chung thang pH được xác định trong phạm vi pH = 0 cho đến $pH = pK_{iHS}$. Trong bảng (2.5) có cho đặc tính axit – bazơ của một số dung môi lưỡng tính.

Bảng 2.5. Đặc tính axit – bazơ của một số dung môi lưỡng tính

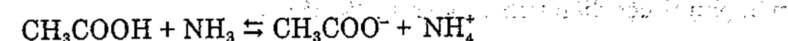
Dung môi (HS)	Ion lioni	Ion liat	K_i	Thang pH	pH trung tính
H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	$10^{-3,8}$	0 – 3,8	1,9
HCOOH	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$	$10^{-6,0}$	0 – 6,0	3,0
CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	$10^{-14,4}$	0 – 14,4	7,2
CH_3OH	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	$10^{-16,7}$	0 – 16,7	8,35
C_2H_5OH	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	$10^{-19,0}$	0 – 19,0	9,5
NH_3 (lỏng)	NH_4^+	NH_2^-	$10^{-22,0}$	0 – 22,0	11,0

Khi cho axit HA vào trong dung môi HS thì xảy ra các quá trình:



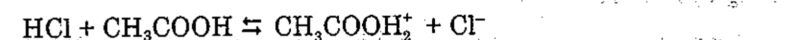
$$HA \rightleftarrows p^+ + A^- \qquad K_A$$
$$p^+ + HS \rightleftarrows H_2S^+ \qquad K_{H_2S^+}^{-1}$$
$$HA + HS \rightleftarrows H_2S^+ + A^- \qquad K_a = K_A.K_{H_2S^+}^{-1} \quad (2.103)$$

Tính axit của HA phụ thuộc vào tính axit của chất điện li tan (K_A) và cả tính bazơ của dung môi (thu proton của dung môi). Chẳng hạn trong nước axit axetic là một axit yếu nhưng trong dung môi NH_3 lỏng thì do tính bazơ của dung môi tăng lên nên axit axetic lại là một axit mạnh:



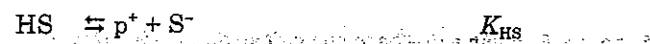
$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

Trong nước, HCl là một axit mạnh, nhưng trong dung môi axit axetic băng có tính bazơ rất yếu nên HCl lại là một axit yếu:

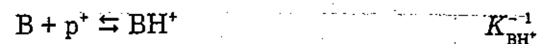


$$HCl + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

Khi hoà tan bazơ B vào dung môi HS sẽ có các quá trình:



$$HS \leftrightarrows p^+ + S^- \qquad K_{HS}$$



$$B + p^+ \leftrightarrows BH^+ \qquad K_{BH^+}^{-1}$$



$$B + HS \leftrightarrows BH^+ + S^- \qquad K_{bB} = K_{HS} K_{BH^+}^{-1} \qquad (2.104)$$

Tính bazơ của B phụ thuộc tính bazơ của chất điện li tan (thu proton của B) và tính axit của dung môi HS. Dung môi càng có tính axit thì tính bazơ của chất điện li càng mạnh.

Đối với các dung môi có hằng số điện môi ε thấp thì thường xảy ra sự liên hợp giữa các ion tích điện ngược dấu. Chẳng hạn, trong dung dịch axit HA còn xảy ra sự liên hợp giữa các ion H_2S^+ và A^- tạo ra cặp ion $H_2S^+A^-$ (hay H^+A^-) khác với phân tử HA. Do đó trong các dung môi này, lực axit của nhiều chất giảm đi.

Ví dụ, ở trong nước (ε = 78,5) axit axetic có pK_a = 4,76, còn trong rượu etylic (ε = 24,2) thì pK_a của axit axetic bằng 10,3, nghĩa là lực axit giảm đi nhiều.

Vì không phân biệt được cặp ion với phân tử không phân li của axit nên người ta biểu diễn chung hằng số phân li của axit HA dưới dạng:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]+[H^+A^-]} = \frac{[H^+][A^-]}{C_{HA} - [A^-]}$$

Nghĩa là coi tổng nồng độ dạng phân tử và nồng độ cặp ion bằng nồng độ axit không phân li.

Hằng số phân li của axit K_a phụ thuộc vào hằng số điện môi của dung môi, phụ thuộc điện tích và kích thước các ion.

Từ (2.104) ta có hằng số bazơ:

$$K_b = K_{HS} K_a^{-1}$$

tương tự như trong nước.

Trong bảng 2.6 có cho chỉ số hằng số axit và chỉ số hằng số bazơ của một số cặp axit – bazơ trong etanol và trong axit axetic băng.

Bảng 2.6. Chỉ số hằng số phân li axit pK_a và chỉ số hằng số phân li bazơ pK_b của một số cặp axit – bazơ trong các dung môi etanol và CH_3COOH băng

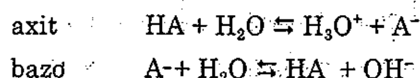
Cặp axit – bazơ	Dung môi	pK_a	pK_b
HNO_3/NO_3^-	C_2H_5OH	3,6	15,4
$HCOOH / HCOO^-$	C_2H_5OH	9,2	9,8
CH_3COOH/CH_3COO^-	C_2H_5OH	10,3	8,7
$HClO_4/ClO_4^-$	CH_3COOH băng	2,9	11,5
HCl / Cl^-	CH_3COOH băng	5,0	9,4
HNO_3/NO_3^-	CH_3COOH băng	9,4	5,0

Việc đánh giá pH của các dung dịch trong dung môi khác nước cũng được thực hiện tương tự như trong các dung dịch nước.

TÓM TẮT CHƯƠNG 2

1. Theo thuyết Bronxtet, axit là những chất có khả năng cho proton, bazơ là những chất có khả năng nhận proton. Khi axit cho proton thì tạo ra bazơ liên hợp và ngược lại. Hai quá trình cho, nhận proton luôn đi song song với nhau. Vì vậy phản ứng axit – bazơ liên quan tới 2 cặp axit – bazơ.

2. Trong dung dịch nước, phản ứng axit – bazơ được mô tả theo sơ đồ:



axit $\quad HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

bazơ $\quad A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

Các cặp axit/bazơ liên quan: HA/A^-, H_3O^+/H_2O và H_2O/OH^-.

Để đơn giản thường dùng H^+ thay cho H_3O^+.

Để đặc trưng sự phân li của các axit thường dùng hằng số phân li axit K_a, và đối với các bazơ thường dùng hằng số bazơ K_b. Đối với các đơn axit và đơn bazơ liên hợp: $K_b = K_w/K_a$. Với $K_w = [H^+]\,[OH^-]$.

3. Các axit mạnh và bazơ mạnh phân li hoàn toàn. Nếu nồng độ các axit và bazơ không quá bé C_a, $C_b >> 10^{-7}$ thì nồng độ ion hiđro $[H^+] = C_a$ đối với các axit và nồng độ ion OH^- bằng nồng độ các bazơ $[OH^-] = C_b$. Trong trường hợp C_a, $C_b \approx 10^{-7}$ thì phải kể đến cân bằng của H_2O. Phép tính được thực hiện theo định luật bảo toàn proton (ĐKP) hoặc theo định luật tác dụng khối lượng (ĐLTDKL) áp dụng cho cân bằng phân li của H_2O.

4. Các đơn axit yếu phân li một phần:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (1)$$

Hằng số phân li K_a đặc trưng cho độ mạnh của axit. K_a càng bé, HA càng yếu và ngược lại.

Độ điện li α đặc trưng cho sự phân li của axit HA phụ thuộc vào K_a và nồng độ C_a:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}}\ ;\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_a}{C}$$

Phân số nồng độ α_{HA} chỉ phần mol axit trong dung dịch tồn tại ở dạng không phân li HA, còn α_{A^-} chỉ phần mol của axit tồn tại ở dạng A^-

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \text{ và } \alpha_A = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

Khi $[H^+] = K_a$ thì $\alpha_A = \alpha_{HA} = 0{,}50$

Tương tự các đơn axit, các đơn bazơ yếu phân li một phần:



$$B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^- \qquad K_b \qquad (2)$$

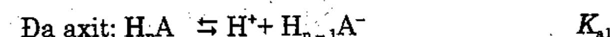
Độ điện li $\alpha_B = \dfrac{[HB]}{C_B}$; Phân số nồng độ α_B và α_{HB} được tính giống như biểu thức đối với α_A và α_{HA} của dung dịch HA.

5. Đối với dung dịch đơn axit và đơn bazơ, nếu $K_aC_a >> K_w$ và $K_bC_b >> K_w$ thì tính nồng độ H^+ và OH^- bằng cách áp dụng sơ đồ Kamar cho (1) và (2). Trong trường hợp ngược lại khi $K_aC_a \approx K_w$ hoặc $K_bC_b \approx K_w$ thì phải áp dụng ĐKP để tính cân bằng.

6. Đối với hỗn hợp các đơn axit và đơn bazơ thì phải so sánh các cân bằng phân li của các axit và bazơ. Nếu $K_{a(1)}C_{a(1)} >> K_{a(2)}C_{a(2)} > ... >> K_w$ thì phép tính được thực hiện theo cân bằng phân li của axit $HA_{(1)}$ như là hệ chỉ có đơn axit. Tương tự như vậy, nếu $K_{b(1)}C_{b(1)} >> K_{b(2)}C_{b(2)} > ... >> K_w$ thì tính theo cân bằng bazơ $B_{(1)}$.

Trong trường hợp ngược lại thì phải tổ hợp theo ĐKP.

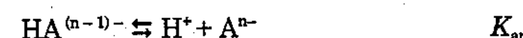
7. Các đa axit có khả năng phân li từng nấc với các hằng số phân li tương ứng. Tương tự như vậy đối với các đa bazơ:



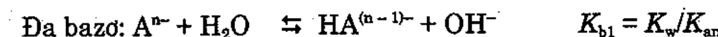
Đa axit: $H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \qquad K_{a1}$



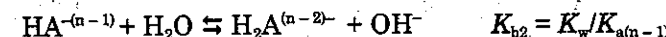
$H_{n-1}A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{n-2}A^{2-} \qquad K_{a2}$



$HA^{(n-1)-} \rightleftharpoons H^+ + A^{n-} \qquad K_{an}$



Đa bazơ: $A^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{(n-1)-} + OH^- \qquad K_{b1} = K_w/K_{an}$



$HA^{-(n-1)} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^{(n-2)-} + OH^- \qquad K_{b2} = K_w/K_{a(n-1)}$



$H_{n-1}A^- + H_2O \rightleftharpoons H_nA + OH^- \qquad K_{bn} = K_w/K_{a1}$

Nếu $K_{a1} >> K_{a2} >> ... >> K_{an}$ thì phép tính được thực hiện như một đơn axit. Cũng vậy, nếu $K_{b1} >> K_{b2} >> ... >> K_{bn}$ thì phép tính được thực hiện như một đơn bazơ.

8. Các chất điện li lưỡng tính vừa có tính axit vừa có tính bazơ. Đó là các hiđroxit lưỡng tính, các aminoaxit, các muối axit yếu và bazơ yếu. Việc so sánh các giá trị K_a và K_b cho phép dự đoán định tính phản ứng axit, bazơ của dung dịch các chất lưỡng tính. pH của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ và hằng số phân li của các axit liên quan.

9. Dung dịch đệm có tác dụng quan trọng là khả năng duy trì pH ở một giá trị không đổi (thường là gần pK_a) do sự có mặt đồng thời của axit yếu và bazơ yếu. Các hệ đệm thường dùng là hỗn hợp đơn axit và bazơ liên hợp, muối axit của đa axit.

10. Các ion kim loại đa hoá trị có khả năng tạo phức hiđroxo, giải phóng ion H^+ vì vậy dung dịch của các ion này có tính axit. Trong trường hợp hằng số tạo phức hiđroxo $^*\beta_1 >> {}^*\beta_2 >> ... \beta_n$ và $^*\beta_1 >> K_w$ thì phép tính được thực hiện như đối với một đơn axit.

11. Các chất chỉ thị axit – bazơ là những axit bazơ hữu cơ mà màu của dạng axit và bazơ liên hợp khác nhau. Mỗi chất chỉ thị có một khoảng pH chuyển màu xác định. Các chất chỉ thị được dùng để ước lượng khu vực pH của dung dịch nghiên cứu.

BÀI TẬP CHƯƠNG 2

2.1. Hãy nêu tính chất quan trọng của axit và bazơ.

2.2. Thế nào là một cặp axit – bazơ liên hợp?

2.3. Một cấu tử có thể vừa có tính axit, vừa có tính bazơ hay không? Giải thích.

2.4. Biểu diễn một phản ứng axit – bazơ đầy đủ và phản ứng axit – bazơ thu gọn. Cho ví dụ.

2.5. Phân biệt một axit mạnh với một axit yếu.

2.6. Trong số các axit sau đây, những axit nào là những axit mạnh (trong nước):

HNO_2; HNO_3; $HClO_4$; $HClO_2$; $ClCH_2COOH$; HI; H_2SO_4; H_2SO_3; HCOOH; HBr; $HMnO_4$; Cl_3CCOOH.

2.7. Hãy kể 5 chất có tính bazơ yếu trong dung dịch nước. Mô tả cân bằng trong các dung dịch đó.

2.8. Mô tả cân bằng trong các dung dịch sau:

a) $H_2O + HNO_3$

b) $H_2O + CH_3COOH + HNO_3$

c) $H_2O + (CH_3COO)_2Ba + NaOH$

d) $H_2O + H_2S + NH_4Cl$

***2.9.** So sánh pH của các dung dịch cùng nồng độ:

CH_3COOH ($pK_a = 4,76$); HCOOH ($K_a = 1,74.10^{-4}$);

NH_4HSO_4 (pK_a: NH_4^+ 9,24; HSO_4^- 1,99).

***2.10.** So sánh nồng độ của các dung dịch có cùng pH:

a) NH_4HSO_4 ; KH_4SO_4 ; HCOOH.

b) $Ca(OH)_2$; NH_3 ; NaOH.

2.11. Giải thích tính axit, bazơ trong dung dịch nước của các chất sau:

a) $HClO_4$; *b) HNO_2; *c) CH_3NH_2; d) NaCN;
e) Na_2SO_3; g) $NaHSO_4$; h) $(CH_3COO)_2Ba$.

2.12. Viết biểu thức ĐKP đối với các dung dịch:

a) $(CH_3COO)_2Ca$; b) $HNO_3 + HCl$; c) H_3PO_4 ; d) Na_2HPO_4.

***2.13.** Trộn 15,00 *ml* NaOH 0,1000*M* với 60,00 *ml* H_3PO_4 0,0250*M*. Xác định TPGH. Viết biểu thức ĐKP.

***2.14.** Thêm 1 giọt (v = 0,03 *ml*) NaOH 1,0*M* vào 3 *ml* $ClCH_2COOH$ 0,010*M*. Cho biết giá trị gần đúng pH của dung dịch (> 7; < 7; = 7). Thêm hai giọt metyl da cam vào hỗn hợp thu được. Cho biết màu của dung dịch.

2.15. Giải thích tính axit – bazơ và đánh giá gần đúng pH (> 7; < 7; = 7) của dung dịch nước các chất sau:

NH_4ClO_4; $NaClO_4$; C_6H_5ONa; Na_2S; $Fe(ClO_4)_3$; NH_3; H_2S; $K_2Cr_2O_7$.

***2.16.** Tính $[H^+]$; $[OH^-]$; pH; pOH của dung dịch HCl 0,0010*M*.

★**2.17.** Thực hiện phép tính đối với (2.17) khi có kể ảnh hưởng của lực ion.

***2.18.** Trộn 50,00 *ml* HCl với 150 *ml* KCl. pH của dung dịch thu được bằng 3,75. Tính nồng độ gốc của HCl.

2.19. Định nghĩa độ điện li. Viết biểu thức độ điện li của axit HA.

***2.20.** Độ điện li α của axit HA có liên quan gì với phân số nồng độ của axit HA và của bazơ liên hợp A^-?

***2.21.** Viết biểu thức độ điện li của ion HSO_4^- trong dung dịch hỗn hợp $KHSO_4$ và Na_2SO_4.

***2.22.** Viết biểu thức độ điện li của NH_3 trong dung dịch NH_3 và hỗn hợp NH_3, NH_4Cl.

***2.23.** So sánh độ điện li và pH của các dung dịch cùng nồng độ của CH_3CH_2COOH ($K_a = 1,3.10^{-5}$) của HNO_2 ($pK_a = 3,29$) và $HCrO_4^-$ ($K_a = 10^{-6,50}$).

***2.24.** Độ điện li của dung dịch HA và HB cùng nồng độ mol là 0,5% và 1%. So sánh pK_a của HA và HB và pH của mỗi dung dịch.

2.25. So sánh độ điện li của CH_3COOH trong các dung dịch cùng nồng độ axit khi có mặt của các chất có cùng nồng độ:

a) HCl ; b) NH_4Cl ; c) NaOH ; d) $NaHSO_4$; e) $NaClO_4$.

***2.26.** Tính pH và độ điện li của dung dịch HCOOH 0,100*M* ($pK_a = 3,75$). Độ điện li thay đổi ra sao khi có mặt của:

a) NH_4Cl 0,10*M*; b) HCl 1,00*M*; c) NaOH 0,010*M*;

★d) CH_3COONa 0,0010*M*.

***2.27.** a) Tính độ điện li của NH_3 và pH của dung dịch NH_3 0,010*M*.

b) Độ điện li thay đổi ra sao nếu trong dung dịch có mặt của $HClO_4$ 0,001*M*?

***2.28.** Phân tích phạm vi áp dụng của phương trình Henderson – Hasselbalch để tính pH của hỗn hợp axit HA và bazơ liên hợp A^-.

***2.29.** Dung dịch CH_3COOH có pH = 3,05. Tính nồng độ CH_3COOH và độ điện li của axit.

***2.30.** Tính thể tích dung dịch KOH 0,050*M* phải trộn với 50,00 *ml* dung dịch (2.29) sao cho pH của hỗn hợp thu được bằng đúng p*Ka* của CH_3COOH.

***2.31.** Cho pK_a của axit nitrơ HNO_2 bằng 3,29.

a) Tính K_b của NO_2^-.

b) Tính độ điện li của ion NO_2^- trong dung dịch $NaNO_2$ 0,0010*M*.

c) α thay đổi ra sao nếu trong dung dịch có mặt NH_3 0,0050*M*?

2.32. Độ điện li của axit HA trong dung dịch HA 0,050*M* bằng 4,2%. Tính hằng số phân li K_a của HA.

***2.33.** Dung dịch A là hỗn hợp của $NaHSO_4$ 0,20*M* và CH_3COOH 0,010*M*.

a) Tính pH của dung dịch A.

b) Tính phân số nồng độ α của CH_3COO^- trong dung dịch A.

***2.34.** Dung dịch X gồm CH_3NH_2 0,10*M* và $(CH_3)_3N$ $1,00.10^{-3}$*M*.

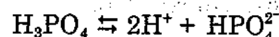
a) Tính pH của dung dịch X.

b) Tính số *ml* HCl 0,010*M* cần để trung hòa hoàn toàn 25,00 *ml* dung dịch X.

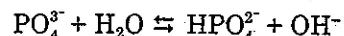
c) Tính pH tại thời điểm đó.

2.35. Từ các giá trị pK_a của H_3PO_4

a) Tính hằng số cân bằng của các quá trình:



$$H_3PO_4 \leftrightarrows 2H^+ + HPO_4^{2-}$$



$$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

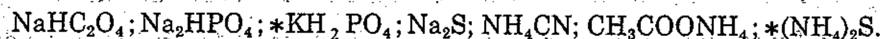
∗ b) Tính pH của dung dịch H_3PO_4 0,01*M*.

∗ c) Tính nồng độ ion HPO_4^{2-} và ion PO_4^{3-} trong dung dịch H_3PO_4 0,010*M*.

∗2.36. Trộn 10,00 *ml* H_3PO_4 0,050*M* với 40,00 *ml* NaOH 0,0375*M*. Tính $[H^+]$; $[OH^-]$ và pH của dung dịch.

2.37. a) Thế nào là chất điện li lưỡng tính? Cho ví dụ.

b) Các dung dịch sau đây có phản ứng axit hay bazơ:



$NaHC_2O_4$; Na_2HPO_4; ∗KH_2PO_4; Na_2S; NH_4CN; CH_3COONH_4; ∗$(NH_4)_2S$.

2.38. Thiết lập biểu thức tính $[H^+]$ của dung dịch $NaHC_2O_4$. Nêu các điều kiện cho phép tính pH của dung dịch theo công thức gần đúng. pH có phụ thuộc nồng độ $NaHC_2O_4$ hay không? Tại sao?

2.39. Thế nào là dung dịch đệm? Hãy kể một số chất có thể dùng làm dung dịch đệm và cho biết pH có thể duy trì bằng dung dịch đệm đó.

∗2.40. Hãy nêu phương pháp điều chế dung dịch đệm có pH = 9,00 từ dung dịch NH_3 2*M* và NH_4Cl rắn.

2.41. Dung dịch $NaHCO_3$ có thể dùng làm dung dịch đệm. Giải thích tác dụng đệm của dung dịch này.

2.42 a) Đệm năng là gì?

∗b) Tính đệm năng của dung dịch đệm gồm CH_3COOH 0,05*M* và CH_3COONa 0,050*M*.

∗2.43. Hãy dùng phép tính để chứng tỏ rằng hỗn hợp HCOOH 0,200*M* và HCOONa 0,200*M* là một hỗn hợp đệm.

∗2.44. Tính pH của dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ 0,010*M* và $HClO_4$ 0,01*M* (không kể sự tạo phức đa phân).

★2.45. Tính nồng độ các ion trong dung dịch $Zn(ClO_4)_2$ 0,050*M* ở pH = 3,00.

Chương 3

CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

Trong dung dịch, các ion kim loại tồn tại chủ yếu dưới dạng phức chất. Ngoài phức hiđroxo của ion kim loại như đã xét trong chương 2, các ion kim loại có khả năng tạo phức với nhiều cấu tử khác (ion, phân tử) có mặt trong dung dịch, được gọi là phối tử. Các quá trình tạo phức thường xảy ra theo nhiều nấc, bởi vì một ion kim loại có thể liên kết đồng thời với nhiều phối tử cùng loại, trong đó hằng số tạo phức từng nấc thường không chênh lệch nhau nhiều.

Đa số các phối tử là những axit, bazơ (theo Bronxtet). Vì vậy, nói chung phản ứng tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Việc kể đầy đủ các yếu tố ảnh hưởng làm cho việc tính toán cân bằng tạo phức trở nên rất phức tạp.

Trong chương này sẽ xét đến các điều kiện thực tế của quá trình tạo phức trong dung dịch, sao cho việc đánh giá định hướng phản ứng tạo phức được đơn giản và có ý nghĩa thực tế (xét phản ứng khi có dư phối tử, khi có dư ion kim loại, khi cố định pH, v.v...).

Khi học, sinh viên cần lưu ý các vấn đề:

– Mô tả đầy đủ cân bằng trong dung dịch có tồn tại phức chất.

– Lựa chọn các điều kiện tính gần đúng.

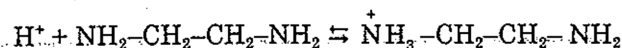
– Lí giải các hiện tượng thực tế liên quan đến phản ứng tạo phức.

§1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG VỀ PHỨC CHẤT

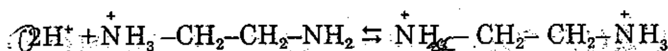
1. ĐỊNH NGHĨA

Trong dung dịch, các phức chất được tạo thành do sự tương tác của nhiều phần tử đơn giản (phân tử, ion), có khả năng tồn tại độc lập. Sự tạo

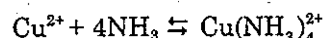
phức có thể xảy ra giữa proton, cation kim loại với các ion tích điện âm, các phân tử trung hòa điện hoặc giữa các cation với nhau. Vì vậy, phức tạo thành có thể trung hòa điện, hoặc tích điện âm hay dương. Một số ví dụ:



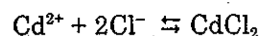
$$H^+ + NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \leftrightarrows \overset{+}{N}H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$$



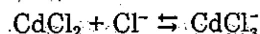
$$H^+ + \overset{+}{N}H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \leftrightarrows \overset{+}{N}H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}H_3$$



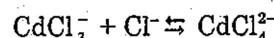
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+}$$



$$Cd^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrows CdCl_2$$

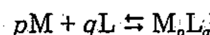


$$CdCl_2 + Cl^- \leftrightarrows CdCl_3^-$$



$$CdCl_3^- + Cl^- \leftrightarrows CdCl_4^{2-}$$

Trong trường hợp tổng quát hai dạng M và L (để đơn giản chúng tôi không ghi điện tích các phần tử) cùng tồn tại trong dung dịch có khả năng tương tác với nhau để tạo ra một hoặc một số phức chất:



$$pM + qL \leftrightarrows M_pL_q$$

Ở đây $p \geq 1$, $q \geq 1$ (p, q: nguyên).

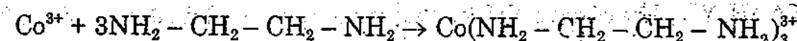
Trong đa số trường hợp, nhất là các dung dịch loãng, chúng ta thường gặp các phức chất một nhân với $p = 1$, $q = n$ ($n \geq 1$). Các ví dụ vừa minh họa đều thuộc loại này. Ở đây, *M là nhóm trung tâm* của phức chất hay còn gọi là *chất tạo phức*, nó có thể là một ion kim loại đơn hoặc một ion phức tạp như VO_2^+, VO^{2+},v.v... *L được gọi là phối tử*. Số phối tử liên kết với 1 nhóm trung tâm gọi là *số phối trí (n)* của phức chất. n thay đổi khác nhau tuỳ theo bản chất của ion trung tâm, của phối tử và quan hệ nồng độ giữa chúng. Thông thường khi nồng độ của phối tử gấp rất nhiều lần nồng độ của ion trung tâm thì phức tạo thành có *số phối trí cực đại N*. Tuỳ theo cấu trúc của ion trung tâm mà mỗi ion kim loại có một số phối trí cực đại (thường là 4 hoặc 6). Ví dụ N đối với một số ion như sau: $N = 4$: Ag^+, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}; $N = 6$: Co^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}.

Liên kết giữa ion trung tâm và phối tử có thể chỉ là liên kết tĩnh điện do tương tác ion – ion, ion – phân tử lưỡng cực hoặc các phân tử lưỡng cực với nhau. Liên kết cũng được hình thành do sự chuyển một cặp electron tự do từ một nguyên tử của phối tử sang một obitan trống trong nguyên tử

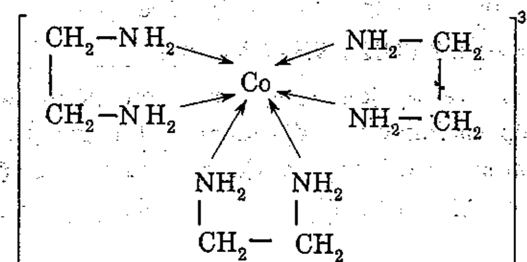
của ion trung tâm. Để biểu diễn liên kết này, người ta thường dùng dấu mũi tên hướng từ phối tử sang ion kim loại để chỉ rằng sự hình thành liên kết được quyết định bởi cặp electron tự do mà phối tử nhường cho ion kim loại. Nhưng cũng có thể biểu diễn bằng gạch ngang như là liên kết cộng hóa trị, bởi vì cặp electron nói trên sẽ được dùng chung khi tạo thành liên kết. Liên kết thuộc loại này được gọi là liên kết cho – nhận hay là liên kết phối trí. Các phức chất có liên kết phối trí chiếm vị trí quan trọng, vì vậy người ta cũng thường gọi các phức chất là các hợp chất phối trí. Trong nhiều phức chất, ngoài sự hình thành liên kết phối trí còn có cả sự trung hòa điện tích của ion trung tâm và của các phối tử.

Các phối tử có thể là *đơn phối* nếu trong phân tử của nó chỉ có một nguyên tử có khả năng tạo liên kết phối trí. Ngược lại, nếu phân tử của phối tử có nhiều nguyên tử có khả năng tạo liên kết cho – nhận thì phối tử là *đa phối*, chiếm được nhiều phối vị xung quanh ion trung tâm. Chẳng hạn, các ion Cl^-, I^- các phân tử NH_3 là những phối tử đơn phối. Ion $C_2O_4^{2-}$, etylenđiamin $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ khi tham gia liên kết phối trí có khả năng chiếm 2 phối vị xung quanh ion trung tâm. Phân tử của nhiều thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo được nhiều liên kết phối trí với ion kim loại, vì vậy chúng là những phối tử đa phối. Khi một phân tử chiếm đồng thời n phối vị xung quanh ion kim loại thì sẽ tạo thành các *phức càng* có (n –1) vòng kín, trong các hệ như vậy thì số phối tử cực đại bằng $\frac{1}{n}$ số phối trí cực đại của ion trung tâm.

Ví dụ phân tử etylenđiamin (En) có hai nguyên tử nitơ có khả năng tạo liên kết phối trí:



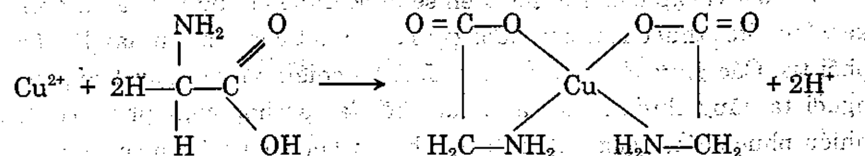
$$Co^{3+} + 3NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 \rightarrow Co(NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2)_3^{3+}$$



Một phân tử En tạo được (2 – 1) vòng 5 cạnh với Co^{3+}.

Số phối tử cực đại = $\frac{N}{2} = \frac{6}{2} = 3$.

Ví dụ: Cu^{2+} tạo phức với glixin (axit α–aminocacboxylic):



Ở đây glixin phân li thành ion H^+ và anion $NH_2CH_2COO^-$. Khi tạo phức có sự trung hòa điện tích của ion Cu^{2+} và $NH_2CH_2COO^-$. Đồng thời Cu^{2+} tạo liên kết cho – nhận với hai nguyên tử O và hai nguyên tử N trong hai phân tử glixin tạo ra hai vòng kín 5 cạnh. Thay cho dấu (→) có thể dùng dấu (—) như trong sơ đồ đã cho ở trên.

Điện tích của ion phức bằng tổng đại số điện tích của nhóm trung tâm và các phối tử. Ví dụ, điện tích của phức $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ là (+2) + 4(–1) = –2. Biết điện tích của ion phức và điện tích của ion kim loại ta suy ra dễ dàng điện tích của phối tử hoặc ngược lại. Ví dụ, trong phân tử $K_3[Co(NO_2)_6]$ điện tích của $[Co(NO_2)_6]$ là –3; NO_2 là –1, do đó Co là +3.

Ngoài phức chất một nhân, trong nhiều trường hợp còn hình thành cả các *phức nhiều nhân* M_pL_q với $p > 1$. Ví dụ $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Ag_2I_6^{4-}$, $Ag_3I_8^{5-}$, $Ag_3I_6^{2+}$, v.v...

Khi trong dung dịch có nhiều chất có khả năng tạo phức với nhau thì sẽ xuất hiện các phức hỗn hợp. Thuộc loại này gồm có các phức chứa proton $M_pH_jL_q$, phức chứa ion hiđroxit $M_p(OH)_jL_q$, ví dụ, trong dung dịch của Zn^{2+} và EDTA (H_2Y^{2-}) khi có mặt NH_3 có khả năng tạo các phức đơn phối ZnY^{2-}, $Zn(NH_3)_n^{2+}$ (n = 1 – 4); $Zn(OH)_i^{(2-i)}$ (i = 1 – 4) và các phức hỗn hợp $ZnHY^-$; $ZnOHY^{3-}$; $Zn(OH)_2(NH_3)$; $Zn(OH)_2(NH_3)_2$; $ZnNH_3Y^{2-}$...

Các kim loại đóng vai trò ion trung tâm thường gặp là tất cả các ion kim loại chuyển tiếp, các nguyên tố đất hiếm. Một số phối tử có khả năng tạo phức với các ion kim loại kiềm thổ. Các phối tử thường gặp là: các ion halogenua (Cl^-, Br^-, I^-); CN^-, OH^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, các amin, nhiều phối tử hữu cơ.

2. DANH PHÁP CỦA CÁC PHỨC CHẤT

Nguyên tắc: – Nếu phức chất là muối thì gọi tên cation trước, anion sau.

– Gọi tên phối tử trước tên của ion trung tâm.

Tên phối tử: – Phối tử là anion: tên anion + o

Cl^-: cloro; Br^-: bromo; I^-: iođo; CN^-: xiano; SCN^-: thioxiano; SO_4^{2-}: sunfato; OH^-: hiđroxo; NO_3^-: nitrato; CO_3^{2-}: cacbonato; NO_2^-: nitro; O^{2+}: oxo; S^{2-}: sunfo; S_2^{2-}: pesunfo.

– Phối tử là phân tử trung hòa điện: gọi tên thông thường, trừ một số trường hợp: H_2O (aquơ); NH_3 (amin); CO (cacbonyl); NO (nitrosyl).

– Số lượng các phối tử: gọi bằng chữ số Hi Lạp (đặt trước tên phối tử), đi, tri, tetra, penta, hexa, v.v... tương ứng với hai, ba, bốn, năm, sáu, v.v...

Tên của kim loại:

– Các phức chất là cation hay phân tử trung hòa: gọi tên thông thường của kim loại kèm theo số oxi hóa được ghi bằng số La Mã trong ngoặc đơn.

– Các phức chất anion: tên La Tinh của kim loại + at + số oxi hóa theo tên La Mã trong ngoặc đơn.

Trong công thức phân tử hoặc ion phức thường được viết trong dấu [ ].

Ví dụ: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ tetramin đồng (II) sunfat;

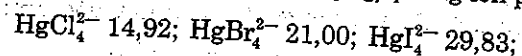
$K_4[Fe(CN)_6]$ kali hexaxiano ferat (II);

$K_3[Fe(CN)_6]$ kali hexaxiano ferat (III).

3. TÍNH CHẤT CỦA CÁC PHỨC CHẤT VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH

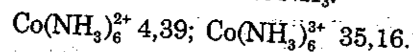
Các phức chất có độ bền rất khác nhau tuỳ thuộc vào bản chất của ion kim loại và các phối tử. Chẳng hạn, trong dãy các halogenua thì độ bền của các phức chất tăng dần từ phức cloro đến iođo. Các phức xiano kim loại thường rất bền. Cùng một phối tử thì phức với ion kim loại có số oxi hóa cao thường bền hơn phức với ion có số oxi hóa thấp.

Ví dụ, phức tetrahalogeno thuỷ ngân (II) HgX_4^{2-} có độ bền như sau (biểu diễn qua logarit hằng số bền lgβ_4, lgβ_4 càng lớn phức càng bền):



$HgCl_4^{2-}$ 14,92; $HgBr_4^{2-}$ 21,00; HgI_4^{2-} 29,83;

lgβ_6 của phức Co^{2+} và Co^{3+} với NH_3:

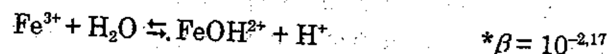


$Co(NH_3)_6^{2+}$ 4,39; $Co(NH_3)_6^{3+}$ 35,16.

Trong dung môi hữu cơ, phức thường bền hơn trong nước. Ví dụ, phức $Co(SCN)_4^{2-}$ rất ít bền trong nước, nhưng lại bền trong axeton, ete.

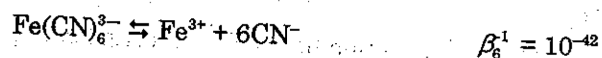
Do tạo thành phức chất bền mà một số tính chất cơ bản của ion kim loại (tính axit – bazơ, oxi hóa – khử, khả năng tạo hợp chất ít tan, tạo phức,v.v...) bị thay đổi.

Chẳng hạn, dung dịch $FeCl_3$ có tính axit mạnh do sự tạo phức hiđroxo $FeOH^{2+}$:



$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-2,17}$$

Tuy vậy, dung dịch $Fe(CN)_6^{3-}$ lại có tính bazơ yếu, bởi vì $Fe(CN)_6^{3-}$ rất bền phân li rất yếu:



$$Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^- \qquad \beta_6^{-1} = 10^{-42}$$

Mặt khác, ion CN^- lại có tính bazơ.

Trong dung dịch, ion Fe^{2+} bị oxi hóa dễ dàng thành Fe^{3+} nhưng phức $Fe(CN)_6^{4-}$ lại rất bền. Ion $Ag(NH_3)_2^+$ không tạo được kết tủa AgCl với NaCl vì nồng độ ion Ag^+ không đủ lớn.

Ion Fe^{3+} oxi hóa dễ dàng I^- thành I_2, nhưng khi có mặt của NaF thì phản ứng không xảy ra do Fe^{3+} tạo phức bền với ion F^-.

Nhiều phức chất có những tính chất đặc trưng như có màu, ít tan, được dùng để phát hiện các ion kim loại và để định lượng chúng. Chẳng hạn, Cu^{2+} màu xanh nhạt tạo được với NH_3 phức màu xanh đậm $Cu(NH_3)_n^{2+}$ ($n = 1 - 4$). Ion Fe^{3+} tạo được các phức màu đỏ máu với ion SCN^- $Fe(SCN)_n$ ($n = 1 - 5$), tạo với $Fe(CN)_6^{4-}$ phức ít tan màu xanh đậm $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, ion Fe^{2+} tạo với $Fe(CN)_6^{3-}$ phức $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ cũng ít tan và màu xanh đậm.

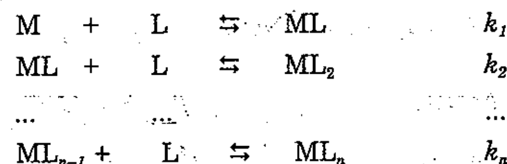
Nhiều ion kim loại tạo với các thuốc thử hữu cơ các hợp chất nội phức có màu, tan trong nước hoặc trong dung môi hữu cơ. Ví dụ Ni^{2+} tạo được với đimetylglyoxim phức ít tan màu đỏ, ion Al^{3+} với alizarin phức màu đỏ ít tan,v.v...

Lợi dụng độ bền khác nhau của các phức chất, người ta có thể xác định định tính và định lượng các ion kim loại trong hỗn hợp của chúng. Ví dụ, để phát hiện sự có mặt của Co^{2+} trong hỗn hợp Co^{2+}, Fe^{3+} người ta sử dụng phản ứng tạo phức giữa Co^{2+} với SCN^- khi có mặt lượng dư ion F^-. Ở đây Fe^{3+} tạo phức bền với ion F^- (FeF_3) không màu và không cản trở đến phản ứng giữa Co^{2+} và SCN^-.

4. BIỂU DIỄN CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

4.1. Hằng số tạo thành từng nấc

Trong trường hợp tổng quát, sự tạo phức giữa ion kim loại M^{n+} với phối tử L^{m-} được biểu diễn theo sơ đồ sau (để đơn giản chúng tôi không ghi điện tích ion):

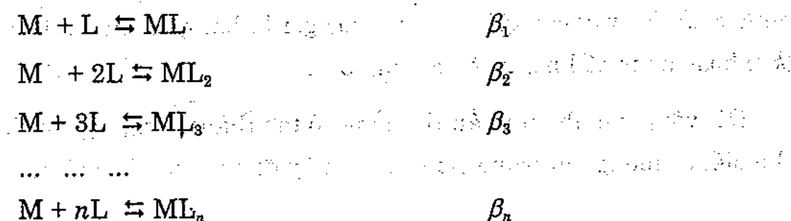


M	+	L	⇆	ML	k_1
ML	+	L	⇆	ML_2	k_2
...		...			...
ML_{n-1}	+	L	⇆	ML_n	k_n

$k_1, k_2..., k_n$ là các hằng số tạo thành từng nấc hoặc hằng số bền từng nấc của các phức chất tương ứng[1]. Các giá trị của k cho biết độ bền của từng phức và cho phép so sánh khả năng tạo phức từng nấc.

4.2. Hằng số tạo thành tổng hợp

Chúng ta cũng có thể biểu diễn cân bằng tạo phức qua hằng số tạo thành tổng hợp bằng cách tổ hợp các cân bằng từng nấc.



$M + L \leftrightarrows ML$	β_1
$M + 2L \leftrightarrows ML_2$	β_2
$M + 3L \leftrightarrows ML_3$	β_3
... ...	
$M + nL \leftrightarrows ML_n$	β_n

[1] Theo quy ước IUPAC thì hằng số tạo phức từng nấc được biểu diễn bằng chữ *K*. Tuy vậy, để phân biệt với hằng số phân li và hằng số cân bằng thông thường, chúng tôi dùng *k* để chỉ hằng số tạo phức từng nấc.

β được gọi là hằng số tạo thành tổng hợp hay là hằng số bền tổng hợp

$$\beta_1 = k_1;\ \beta_2 = k_1 k_2;\ \beta_3 = k_1 k_2 k_3;\ \dots \beta_n = \prod_{i=1}^{n} k_i \quad (3.1)$$

Chú ý rằng cân bằng tạo phức tổng hợp được viết trực tiếp từ ion kim loại và phối tử. β càng lớn thì phức càng bền. Từ β ta có thể biểu diễn trực tiếp nồng độ các dạng phức theo nồng độ cân bằng của ion kim loại và phối tử. Trong các dung dịch loãng khi có thể coi hệ số hoạt độ các cấu tử bằng 1 thì:

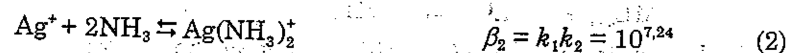
$$[ML] = \beta_1[M][L];\ [ML_2] = \beta_2[M][L]^2 \dots [ML_n] = \beta_n[M][L]^n \quad (3.2)$$

Ví dụ 3.1: Tính nồng độ cân bằng của các dạng phức trong dung dịch $AgNO_3$ và NH_3, biết $[Ag^+] = 1,0.10^{-6}M$; $[NH_3] = 0,10M$.

Các quá trình xảy ra: $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$



$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+ \qquad \beta_1 = k_1 = 10^{3,32} \quad (1)$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = k_1 k_2 = 10^{7,24} \quad (2)$$

Theo (1) $[Ag(NH_3)^+] = \beta_1[Ag^+][NH_3] = 10^{3,23}.10^{-6}.10^{-1} = 2,1.10^{-4}M$

Theo (2) $[Ag(NH_3)_2^+] = \beta_2[Ag^+][NH_3]^2 = 10^{7,24}.10^{-6}.10^{-2} = 0,17M$

Các giá trị nghịch đảo của k và β đặc trưng cho sự phân li từng nấc hoặc sự phân li toàn phần của phức chất, đặc trưng cho tính không bền của phức chất. Vì vậy các giá trị này được gọi là hằng số không bền từng nấc (k^{-1}) hoặc hằng số không bền chung (β^{-1}).

Đối với phức nhiều nhân thì hằng số tạo thành tổng hợp có thêm chỉ số cho biết số lượng ion trung tâm, chỉ số này để sau chỉ số phối tử. Ví dụ:



$$2Ag^+ + 6I^- \leftrightarrows Ag_2I_6^{4-} \qquad \beta_{62} = 10^{30}$$

$$\frac{[Ag_2I_6^{4-}]}{[Ag^+]^2[I^-]^6} = 10^{30}$$

§2. ĐÁNH GIÁ CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

1. TÍNH NỒNG ĐỘ CÂN BẰNG CỦA CÁC PHẦN TỬ CỦA PHỨC CHẤT

Việc tính toán cân bằng tạo phức thường rất phức tạp vì:

– Sự tạo phức thường xảy ra theo từng nấc và trong đa số trường hợp các hằng số cân bằng từng nấc không chênh lệch nhau nhiều.

– Kèm theo phản ứng tạo phức luôn luôn xảy ra các quá trình phụ (tạo phức hiđroxo của các ion trung tâm, proton hóa các phối tử bazơ yếu,v.v...). Ngoài ra còn có thể có các phản ứng phụ khác liên quan đến các cấu tử tham gia tạo phức, ví dụ phản ứng oxi hóa – khử, phản ứng tạo thành hợp chất ít tan, phản ứng tạo phức phụ, v.v...

Trong trường hợp tổng quát để tính cân bằng tạo phức cần tiến hành các bước sau:

– Mô tả đầy đủ các cân bằng xảy ra.

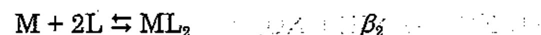
– Đánh giá mức độ của các quá trình phụ (ví dụ sự tạo phức hiđroxo, sự proton hóa của phối tử). Thông thường ở pH rất thấp thì có thể coi sự tạo phức hiđroxo xảy ra không đáng kể và ở pH cao thì sự proton hóa của phối tử là không quan trọng. Trong điều kiện thuận lợi khi biết được pH của dung dịch thì có thể đánh giá định lượng hơn.

– Nếu sự tạo phức xảy ra từng nấc thì có thể so sánh mức độ xảy ra giữa các nấc tạo phức và bỏ qua các dạng phức không quan trọng.

Chẳng hạn, nếu phản ứng xảy ra theo sơ đồ:



$$M + L \leftrightarrows ML \qquad \beta_1$$



$$M + 2L \leftrightarrows ML_2 \qquad \beta_2$$

...



$$M + nL \leftrightarrows ML_n \qquad \beta_n$$

Nồng độ các dạng phức tương ứng:

$[ML] = \beta_1 ma$; $[ML_2] = \beta_2 ma^2 \dots [ML_n] = \beta_n ma^n$

(ở đây $[M] = m$; $[L] = a$).

Bởi vì m có mặt ở tất cả các biểu thức tính nồng độ các dạng phức, nên muốn so sánh ta chỉ cần xét quan hệ giữa các đại lượng: $\beta_1 a$, $\beta_2 a^2 ... \beta_n a^n$.

Mới đầu có thể chấp nhận a = [L] $\approx C_L$ và so sánh $\beta_1 C_L$, $\beta_2 C_L^2 ... \beta_n C_L^n$ để tìm dạng phức tồn tại chủ yếu.

– Biết được dạng tồn tại chủ yếu ta có thể đánh giá cân bằng theo ĐLTDKL hoặc theo ĐLBTND đối với ion kim loại và đối với phối tử.

Như vậy, việc đánh giá cân bằng tạo phức thường đòi hỏi phải có những điều kiện gần đúng hoặc phải tiến hành bằng những phương pháp tính gần đúng thích hợp. Dưới đây sẽ xét một số trường hợp tính gần đúng đơn giản:

1.1. Trường hợp phối tử rất dư so với ion trung tâm ($C_L >> C_M$)

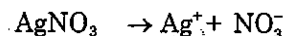
Đây là trường hợp thường gặp trong thực tế phân tích. Ví dụ, khi cần xác định lượng vết các ion kim loại, người ta thường dùng rất dư thuốc thử để chuyển hoàn toàn ion kim loại thành phức chất, hoặc khi cần che hoàn toàn ion kim loại (xem ở dưới), v.v... Tuỳ trường hợp cụ thể có thể chấp nhận các điều kiện gần đúng:

– Coi phức tạo thành có số phối trí cao nhất (vì $C_L >> C_M$);

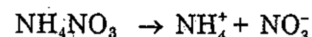
– Coi nồng độ cân bằng của phối tử bằng nồng độ ban đầu ([L] $\approx C_L$).

Ta xét một số ví dụ:

Ví dụ 3.2: Tính thành phần cân bằng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,01*M*, NH_3 1,0*M* và NH_4NO_3 1,0*M*. Các quá trình xảy ra:



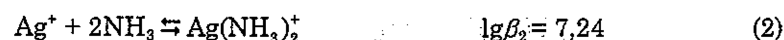
$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$



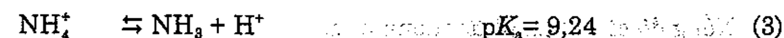
$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$



$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $\qquad \lg\beta_1 = 3{,}32 \qquad$ (1)



$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\qquad \lg\beta_2 = 7{,}24 \qquad$ (2)



$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\qquad pK_a = 9{,}24 \qquad$ (3)



$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$ $\qquad \lg{}^*\beta = -11{,}70 \qquad$ (4)

Xét các điều kiện gần đúng:

Tính gần đúng pH của dung dịch:

Từ cân bằng (3)

$$pH = pK_a + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \approx pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} = 9{,}24$$

Ở giá trị pH này:

$$[NH_3] = (C_a + C_b)\frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 1 = C_{NH_3}$$

Như vậy, có thể bỏ qua sự proton hóa của NH_3.

Từ (4) ta có:

$$[AgOH] = {}^*\beta[Ag^+][H^+]^{-1} \approx 10^{-11,7}.10^{-2}.10^{+9,24} << C_{Ag^+}$$

Như vậy sự tạo phức hiđroxo cũng xảy ra không đáng kể.

Từ (1) và (2) ta có: $[AgNH_3^+] = \beta_1[Ag^+][NH_3]$ (5)

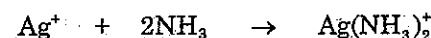
$[Ag(NH_3)_2^+] = \beta_2[Ag^+][NH_3]^2$ (6)

Việc so sánh (5) và (6) với $[NH_3] \approx C_{NH_3} = 1$ cho thấy:

$\beta_1[NH_3]$ ($10^{3,32}$) << $\beta_2[NH_3]^2$ ($10^{7,24}$). Vậy phức tồn tại trong dung dịch chủ yếu là $Ag(NH_3)_2^+$.

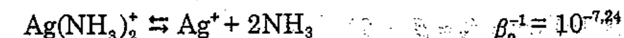
Tính gần đúng. Từ lập luận trên ta có thể tính gần đúng như sau:

– Xác định thành phần giới hạn:



	Ag^+	+ $2NH_3$	$\rightarrow$ $Ag(NH_3)_2^+$
C^o	10^{-2}	1	
ΔC	10^{-2}	-2.10^{-2}	10^{-2}
C	0	0,98	10^{-2}

– Tính cân bằng theo sơ đồ Kamar:



	$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons$	Ag^+ +	$2NH_3$	$\beta_2^{-1} = 10^{-7,24}$
C	0,01		0,98	
ΔC	$-x$	x		
[ ]	$0{,}01 - x$	x	0,98	

$$\frac{x(0,98)^2}{(0,01-x)} = 10^{-7,24}$$

Ở đây nồng độ NH_3 rất dư, vì vậy có thể coi nồng độ cân bằng bằng nồng độ ban đầu.

Với $x << 0,01$ ta tính ra:

$x = 6,0.10^{-10} << 0,01$

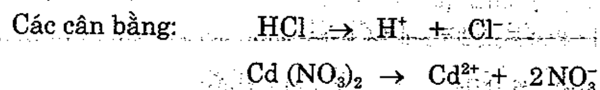
Vậy $[Ag^+] = x = 6,0.10^{-10}M$; $[NH_3] = 0,98M$

$[AgNH_3^+] = 1,2.10^{-6}M$; $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,01 - x = 0,01M$

$[AgOH] = 2,1.10^{-12}M$

Như vậy các giả thuyết gần đúng ở trên đều hoàn toàn thỏa mãn.

Ví dụ 3.3: Tính cân bằng trong dung dịch $Cd(NO_3)_2$ 0,01*M* và HCl 1,0*M*.



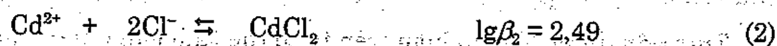
Các cân bằng: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2NO_3^-$

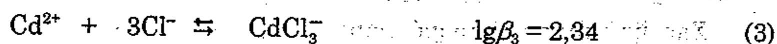
0,010



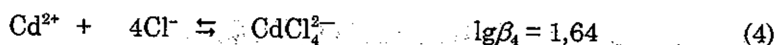
$Cd^{2+} + Cl^- \leftrightarrows CdCl^+$ $\quad lg\beta_1 = 1,95$ (1)



$Cd^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrows CdCl_2$ $\quad lg\beta_2 = 2,49$ (2)



$Cd^{2+} + 3Cl^- \leftrightarrows CdCl_3^-$ $\quad lg\beta_3 = 2,34$ (3)



$Cd^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrows CdCl_4^{2-}$ $\quad lg\beta_4 = 1,64$ (4)

Xét các điều kiện gần đúng:

Môi trường axit, có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của ion Cd^{2+}.

– $C_{Cl^-} >> C_{Cd^{2+}}$, các giá trị $lg\beta$ không quá lớn và không chênh lệch nhau nhiều. Do đó, có thể coi $[Cl^-] \approx C_{Cl^-}$, nhưng không thể coi một dạng phức nào là chiếm ưu thế ($\beta_1 \approx \beta_2 \approx \beta_3 \approx \beta_4$).

Tính gần đúng. Phép tính phải kể sự có mặt của tất cả các dạng phức cloro của Cd^{2+}.

Áp dụng ĐLBTNĐ ban đầu đối với ion Cd^{2+} ta có:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] \quad (5)$$

Áp dụng ĐLTDKL cho các cân bằng (1) – (4) và thay các giá trị tính được của các dạng phức vào (5) ta có:

$$C_{Cd} = 0,01 = [Cd^{2+}] + \beta_1[Cd^{2+}][Cl^-] + \beta_2[Cd^{2+}][Cl^-]^2 + \beta_3[Cd^{2+}][Cl^-]^3 + \beta_4[Cd^{2+}][Cl^-]^4 \quad (6)$$

Sau khi tổ hợp ta rút ra:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4}$$

Chấp nhận: $[Cl^-] \approx C_{Cl} = 1$, ta có:

$[Cd^{2+}] = 1,5.10^{-5}M$;

$[CdCl^+] = 1,3.10^{-3}M$; $[CdCl_2] = 4,7.10^{-3}M$;

$[CdCl_3^-] = 3,3.10^{-3}M$; $[CdCl_4^{2-}] = 6,6.10^{-4}M$.

Việc kiểm tra bằng cách thay các kết quả đã tính được vào phương trình (5) cho thấy: $C_{Cd} = 9,975.10^{-3}M$ so với giá trị ban đầu ($C_{Cd^{2+}} = 0,010$) thì sai số là không đáng kể (–0,25%). Nếu thay các kết quả đã tính vào phương trình ĐLBTNĐ đối với ion Cl^- thì:

$$C_{Cl^-} = [CdCl^+] + 2[CdCl_2] + 3[CdCl_3^-] + 4[CdCl_4^{2-}] + [Cl^-]$$

Suy ra $[Cl^-] = 1 - \sum_{i=0}^{4} i[CdCl_i] = 0,9768M$

Sai số $\frac{0,977-1}{1}.100\% = -2,3\%$ (có thể chấp nhận được, nếu chú ý rằng sai số của các hằng số cân bằng có thể dao động trong khoảng 1 – 10%).

Các kết quả đã tính toán cũng cho thấy trong hệ Cd^{2+}(0,010*M*) + Cl^- (1,0*M*) các dạng phức tồn tại ở mức độ ngang nhau trong đó nồng độ $CdCl_2$ hơi lớn hơn, còn nồng độ $CdCl_4^{2-}$ lại bé nhất.

1.2. Trường hợp ion trung tâm rất dư so với phối tử ($C_M >> C_L$)

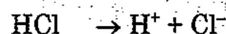
Trường hợp này thường gặp trong các thí nghiệm nhận biết các ion, khi chỉ cần cho một lượng ít thuốc thử đủ để tạo phản ứng dương với kim loại, nghĩa là phản ứng cho tín hiệu đủ rõ để phát hiện ion nghiên cứu. Ở đây,

có thể chấp nhận các phối tử đã tham gia tạo phức hết với ion trung tâm để tạo thành phức có số phối trí thấp nhất.

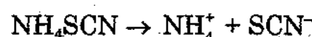
Ví dụ 3.4: Thêm một giọt (0,030 *ml*) dung dịch NH_4SCN 0,100*M* vào 1,00 *ml* dung dịch $FeCl_3$ 0,100*M* khi có mặt HCl 1*M* (coi thể tích thay đổi không đáng kể khi thêm thuốc thử). Tính cân bằng trong dung dịch.



$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$$



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$NH_4SCN \rightarrow NH_4^+ + SCN^-$$

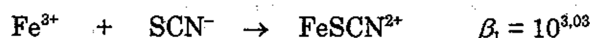
$$C_{Fe^{3+}} = 0,100M; \quad C_{SCN^-} = \frac{0,100.0,03}{1} = 3,0.10^{-3}M$$

$$C_{H^+} = 1M.$$

Xét các điều kiện gần đúng:

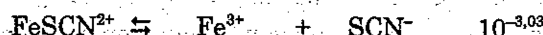
– Vì nồng độ ion H^+ lớn nên có thể bỏ qua sự phân li của ion NH_4^+ và sự tạo phức hiđroxo của Fe^{3+}.

– Vì $C_{Fe^{3+}} >> C_{SCN^-}$ nên có thể coi phản ứng tạo thành phức $FeSCN^{2+}$ là chủ yếu:



	Fe^{3+} +	SCN^- →	$FeSCN^{2+}$	$\beta_1 = 10^{3,03}$
C^o	0,1	3.10^{-3}		
ΔC	-3.10^{-3}	-3.10^{-3}	3.10^{-3}	
C	0,097	0	3.10^{-3}	

TPGH: $FeSCN^{2+}$ 3.10^{-3}; Fe^{3+} 0,097



	$FeSCN^{2+}$ ⇆	Fe^{3+} +	SCN^-	$10^{-3,03}$
C	3.10^{-3}	0,097		
ΔC	$-x$	x	x	
[ ]	$(3.10^{-3} - x)$	$(0,097 + x)$	x	

$$\frac{x(0,097+x)}{3.10^{-3}-x} = 10^{-3,03}$$

với $x << 3.10^{-3}$

$$x = \frac{2,8.10^{-6}}{0,097} = 2,9.10^{-5}M << 3.10^{-3}$$

Vậy $[SCN^-] = x = 2,9.10^{-5}M$ $\quad [Fe^{3+}] = 0,097 + x = 0,097M$

$[FeSCN^{2+}] = 3.10^{-3} - x = 2,97.10^{-3}M$

Ngoài phức $FeSCN^{2+}$ trong dung dịch còn có các quá trình:



$$Fe^{3+} + 2SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_2^+ \qquad \lg\beta_2 = 4,97$$



$$Fe^{3+} + 3SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_3 \qquad \lg\beta_3 = 6,37$$



$$Fe^{3+} + 4SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_4^- \qquad \lg\beta_4 = 7,17$$



$$Fe^{3+} + 5SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_5^{2-} \qquad \lg\beta_5 = 7,19$$

Việc kiểm tra cho thấy:

$[Fe(SCN)_2^+] = 7,6.10^{-6}M$; $[Fe(SCN)_3] = 5,5.10^{-9}M$; $[Fe(SCN)_4^-] = 1,6.10^{-12}M$; $[Fe(SCN)_5^{2-}] = 3,10.10^{-17}M$ đều rất bé so với $[FeSCN^{2+}]$. Vậy cách tính gần đúng ở trên là hoàn toàn phù hợp.

2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG ĐIỀU KIỆN

Trong nhiều trường hợp, phản ứng tạo phức được thực hiện trong những điều kiện xác định (ví dụ ở pH không đổi, nồng độ chất tạo phức phụ cố định, lực ion hằng định, v.v...). Ở đây, người ta chỉ quan tâm đến mức độ xảy ra của phản ứng tạo phức chính bất kể các phần tử phản ứng tồn tại ở dưới dạng nào. Trong trường hợp đó ĐLTDKL áp dụng cho phản ứng chính được biểu diễn qua đại lượng *hằng số điều kiện*.

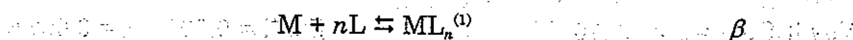
2.1. Định nghĩa

Hằng số cân bằng điều kiện là biểu thức ĐLTDKL, trong đó ít nhất hoạt độ của một phần tử được thay thế bằng nồng độ cân bằng hoặc tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của phần tử đó trong dung dịch (trừ dạng tạo thành trong phản ứng chính).

Hằng số cân bằng nồng độ K^C là một trường hợp của hằng số điều kiện, trong đó hoạt độ của mọi phần tử được thay thế bằng nồng độ cân bằng.

K^c chỉ hằng định ở lực ion không đổi, vì vậy "điều kiện" ở đây là lực ion cố định.

Đối với phản ứng tạo phức thuộc loại:



$$M + nL \leftrightharpoons ML_n^{(1)} \qquad \beta$$

hằng số tạo thành điều kiện β' được biểu diễn như sau:

$$\beta' = \frac{[ML_n]'}{[M]'[L]'^n} \qquad (3.3)$$

ở đây, $[ML_n]'$ là tổng nồng độ các dạng phức giữa M với L bao gồm ML_n, HML_n; $MOHL_n$, v.v...

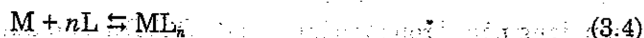
$[M]'$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của M không tạo phức với L, ví dụ M, MOH; $M(OH)_2$..., MX, MX_2... (X là chất tạo phức phụ với M);

$[L]'$ = tổng nồng độ các dạng tồn tại của phối tử không tạo phức với M, ví dụ L, HL, H_2L...

Nếu biết β' ta có thể đánh giá tỉ số $\frac{[ML]'}{[M]'}$ hoặc $\frac{[ML]'}{C_M}$ là phân số ion kim loại chuyển thành phức chất trong điều kiện đã cho.

2.2. Tính hằng số tạo thành điều kiện

Ta xét trường hợp đơn giản khi xảy ra sự tạo phức chính giữa M và L:



$$M + nL \leftrightharpoons ML_n \qquad (3.4)$$

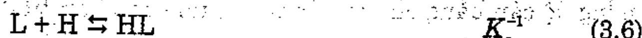
Các quá trình phụ:

– Tạo phức hiđroxo của M:



$$M + H_2O \leftrightharpoons MOH + H^+ \qquad {}^*\beta \qquad (3.5)$$

– Proton hoá của L:



$$L + H \leftrightharpoons HL \qquad K_a^{-1} \qquad (3.6)$$

(1) Để đơn giản không ghi điện tích các ion

– Tạo phức phụ của M với phối tử X:



$$M + mX \leftrightharpoons MX_m \qquad \beta_X \qquad (3.7)$$

Biểu thức hằng số bền điều kiện đối với (3.4):

$$\beta' = \frac{[ML_n]'}{[M]'[L]'^n} \qquad (3.8)$$

Ở đây $[ML_n]' = [ML_n]$ (3.9)

$$[M]' = [M] + [MOH] + [MX_m]$$

$$[M]' = [M]\,(1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_x[X]^m) \qquad (2.10)$$

$$[L]' = [L] + [HL]$$

$$[L]' = [L]\,(1 + K_a^{-1}h) = [L]\left(\frac{K_a + h}{K_a}\right) \qquad (3.11)$$

Tổ hợp (3.9); (3.10) và (3.11) với (3.8) ta rút ra:

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_x[X]^m} \cdot \left(\frac{K_a + h}{K_a}\right)^{-n}$$

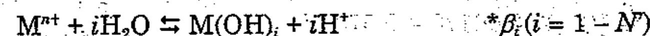
hay $$\beta' = \beta \cdot \frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_x[X]^m} \cdot \left(\frac{K_a}{K_a + h}\right)^n \qquad (3.12)$$

Thừa số $\frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_x[X]^m} = \frac{[M]}{[M]'} = \alpha_M$ là phần số nồng độ của [M], chỉ phần của ion kim loại không tạo phức với L, thừa số $\left(\frac{K_a}{K_a + h}\right) = \alpha_L = \frac{[L]}{[L]'}$ là phân số nồng độ của L, chỉ phần của phối tử không tạo phức với ion kim loại.

Vì vậy (3.12) có thể viết dưới dạng đơn giản:

$$\beta' = \beta\, \alpha_M \cdot \alpha_L^n \qquad (3.13)$$

★ Trong trường hợp tổng quát khi ion kim loại tạo nhiều phức hiđroxo:



$$M^{n+} + iH_2O \leftrightharpoons M(OH)_i + iH^+ \qquad {}^*\beta_i\,(i = 1 - N)$$

Phối tử là anion của đa axit H_nL (K_{a1}, K_{a2}...K_{an}), phức ML_n cũng tạo phức hiđroxo:



$$ML_n + OH^- \leftrightarrows MOHL_n \qquad \beta^{OH}$$

và bị proton hóa:



$$ML_n + H^+ \leftrightarrows HML_n \qquad \beta^{H}$$

M cũng tạo nhiều phức với phối tử phụ X:



$$M + jX \leftrightarrows MX_j \qquad \beta_j\ (j = 1 - N)$$

Lúc đó $\beta'_{ML_n} = \beta\alpha_M\alpha_L^n\alpha_{ML_n}^{-1}$ (3.14)

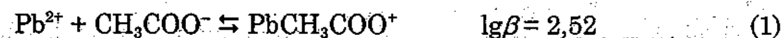
Với $$\alpha_M = \left(1 + \sum_{i=1}^{N'} {}^*\beta_i h^{-i} + \sum_{j=1}^{N} \beta_j [X]^j\right)^{-1} \qquad (3.15)$$

$$\alpha_L = \frac{K_{a1}K_{a2}...K_{an}}{h^n + K_{a1}h^{n-1} + ... + K_{a1}K_{a2}...K_{an}} \qquad (3.16)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{1}{1 + \beta^H h + \beta^{OH}\dfrac{K_w}{h}} \qquad (3.17)$$

Nếu biết pH, biết nồng độ chất tạo phức phụ X có thể tính dễ dàng α_M, α_L và α_{ML_n} và từ đó tính β'.

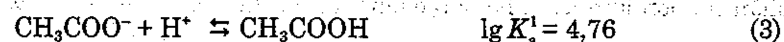
Ví dụ 3.5: Tính hằng số bền điều kiện của phức $PbCH_3COO^+$ ở pH = 2,0.



$$Pb^{2+} + CH_3COO^- \leftrightarrows PbCH_3COO^+ \qquad \lg\beta = 2,52 \qquad (1)$$



$$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+ \qquad \lg{}^*\beta = -7,8 \qquad (2)$$



$$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrows CH_3COOH \qquad \lg K_a^1 = 4,76 \qquad (3)$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 10^{-7,8}.10^2} \# 1$$

$$\alpha_L = \frac{10^{-4,76}}{10^{-4,76} + 10^{-2}} = 0,00173$$

$$\beta' = 10^{2,52}.1.0,00173 = 0,573$$

Như vậy do môi trường axit (pH = 2) nên quá trình proton hóa của ion CH_3COO^- xảy ra mạnh, sự tạo phức hiđroxo của Pb^{2+} xảy ra không đáng kể, kết quả là mức độ tạo phức giữa ion Pb^{2+} và ion CH_3COO^- giảm hẳn xuống.

2.3. Tính cân bằng theo hằng số bền điều kiện

Nếu biết hằng số điều kiện, có thể tính cân bằng theo ĐLTDKL theo cách thông thường.

Ví dụ 3.6: Tính cân bằng trong dung dịch Pb^{2+} 0,01*M* và CH_3COO^- 1,0*M* ở pH = 2,0.

Từ cân bằng (1) ví dụ (3.5):



$$Pb^{2+} + CH_3COO^- \leftrightarrows PbCH_3COO^+ \qquad \beta' = 0,573$$

C	0,010	1	
C'	$0,010 - x$	$1 - x$	x

Theo ĐLTDKL:

$$\frac{[PbCH_3COO^+]'}{[Pb^{2+}]'[CH_3COO^-]'} = 0,573$$

$$\frac{x}{(0,010 - x)(1 - x)} = 0,573$$

Với $x << 1 \rightarrow x = 3,6.\ 10^{-3}M$

Vậy $[PbCH_3COO^+] = 3,6.10^{-3}M$

$[Pb^{2+}]' = 0,010 - x = 6,4.10^{-3}M$

$[Pb^{2+}] = [Pb^{2+}]'.\alpha_{Pb} = 6,4.10^{-3}M$

$[CH_3COO^-]' = 1 - x \# 1$

$[CH_3COO^-] = [CH_3COO^-]'\ \alpha_{CH_3COO^-} = 1.0,00173 = 1,73.10^{-3}M$.

3. ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN SỰ TẠO PHỨC

Quá trình tạo phức thường xảy ra kèm theo sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại và sự proton hoá của phối tử, vì vậy phản ứng tạo phức phụ thuộc vào pH.

Khi pH tăng thì mức độ tạo phức hiđroxo của ion kim loại tăng, nồng độ ion kim loại giảm, khả năng tạo phức giảm. Ngược lại, quá trình proton hoá phối tử (là bazơ yếu) sẽ kém đi, nồng độ phối tử tăng lên và mức độ tạo phức lại tăng lên. Tương tự như vậy, khi giảm pH thì sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại giảm, còn sự proton hoá phối tử lại được tăng cường. Như vậy mức độ tạo phức phụ thuộc pH bị chi phối bởi hai yếu tố ngược chiều nhau.

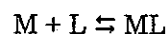
Thông thường một trong hai yếu tố chiếm ưu thế và quyết định khả năng tạo phức. Chẳng hạn, ở pH thấp thì sự tạo phức giữa Ag^+ và NH_3 xảy ra rất kém vì NH_3 bị proton hoá mạnh còn sự tạo phức hiđroxo của Ag^+ xảy ra rất yếu nên không phụ thuộc rõ rệt vào pH.

Trong môi trường axit, sự tạo phức giữa Fe^{3+} và SCN^- vẫn xảy ra mạnh, vì ion SCN^- không bị proton hoá. Nhưng nếu tăng pH thì phức không tạo thành được vì sự tạo phức hiđroxo của Fe^{3+} xảy ra rất mạnh.

Nói chung phản ứng tạo phức thường xảy ra với hiệu suất cao nhất ở một giá trị pH tối ưu (pH_{opt}).

Đại lượng pH_{opt} có thể được đánh giá từ biểu thức hằng số điều kiện.

Trong trường hợp đơn giản khi không có quá trình tạo phức phụ và phản ứng tạo phức xảy ra theo tỉ lệ 1 : 1:



$$M + L \leftrightarrows ML$$

Ta có:
$$\beta' = \beta \frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1}} \cdot \frac{K_a}{K_a + h} \qquad (3.18)$$

Lấy vi phân phương trình (3.18) theo h ta có:

$$\frac{d\beta}{dh} = \beta \frac{K_a(h + {}^*\beta)(K_a + h) - K_a h(K_a + {}^*\beta + 2h)}{(h + {}^*\beta)^2 (K_a + h)^2} \qquad (3.19)$$

Để sự tạo phức đạt hiệu suất cực đại cần chọn pH sao cho $\beta' = \max$.

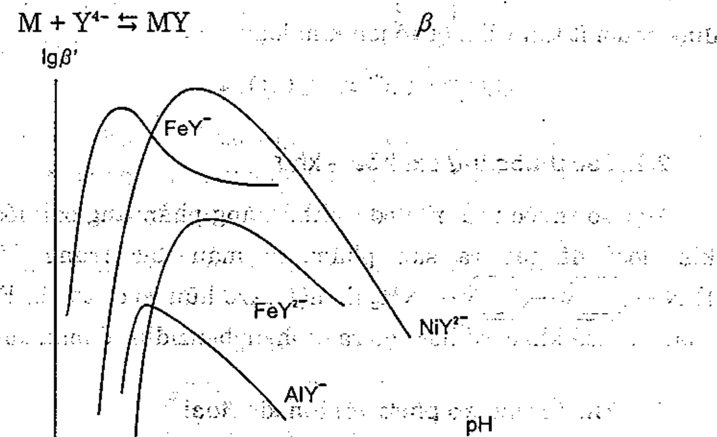
Do đó $\frac{d\beta'}{dh} = 0$. Giải phương trình (3.19) với $\frac{d\beta'}{dh} = 0$ ta rút ra:

$$h_{opt} = \sqrt{{}^*\beta K_a} \qquad (3.20)$$

hay
$$pH = \frac{pK_a + p{}^*\beta}{2} \qquad (3.21)$$

Hình 3.1 biểu diễn sự phụ thuộc pH với $\lg\beta'$ đối với phản ứng tạo phức giữa các ion kim loại với EDTA (axit etylenđiamintetraaxetic, kí hiệu H_4Y, xem mục 3.3):

$$M + Y^{4-} \leftrightarrows MY \qquad \beta$$



Hình 3.1. Sự phụ thuộc lgβ' của phức MY với pH

Ta thấy ứng với mỗi kim loại có một đường cong phụ thuộc $\lg\beta'$–pH, trên đó có pH tối ưu đối với quá trình tạo phức MY. Với các kim loại có hằng số tạo phức hiđroxo lớn (Al^{3+}, Fe^{3+}) thì pH_{opt} nằm trong vùng axit, với các kim loại có ${}^*\beta_i$ bé (Ni^{2+}; Fe^{2+}, Co^{2+}...) thì pH_{opt} nằm trong vùng pH cao hơn.

Đối với các hệ phức tạp thì việc tính pH_{opt} đòi hỏi phải giải các phương trình bậc cao khá cồng kềnh và pH_{opt} thường phải được xác định bằng thực nghiệm.

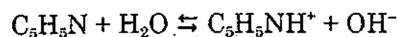
§3. SỰ TẠO PHỨC VỚI THUỐC THỬ HỮU CƠ

1. CÁC THUỐC THỬ HỮU CƠ DÙNG TRONG PHÂN TÍCH

Các thuốc thử hữu cơ được sử dụng rộng rãi trong phân tích do độ nhạy cao và tính chọn lọc của phản ứng giữa chúng với nhiều ion kim loại. Có thể phân loại các thuốc thử hữu cơ thường gặp:

1.1. Thuốc thử tạo được hiđroxit hoặc muối khó tan

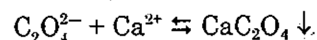
Chẳng hạn, trong dung dịch nước các bazơ hữu cơ như pyriđin C_5H_5N; α–picolin C_6H_7N có phản ứng bazơ:



$$C_5H_5N + H_2O \leftrightarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$$

do đó khi tác dụng với ion kim loại có thể tạo thành hiđroxit ít tan.

Anion của một số axit hữu cơ như oxalat $C_2O_4^{2-}$, tatrat $C_4H_4O_6^{2-}$ tạo được muối ít tan với một số ion kim loại:



$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \leftrightarrows CaC_2O_4 \downarrow$$

2.2. Các thuốc thử oxi hóa – khử

Một số thuốc thử hữu cơ có khả năng phản ứng oxi hóa – khử với ion kim loại để tạo ra sản phẩm có màu đặc trưng. Ví dụ benziđin H_2N— —NH_2 là một bazơ hữu cơ có thể bị Fe^{3+} hoặc một số chất oxi hoá khác oxi hoá tạo ra điphenybenziđin có màu xanh tím.

2.3. Thuốc thử tạo phức với ion kim loại

Là loại thuốc thử có nhiều ứng dụng quan trọng nhất. Ở đây, có thể phân thành hai loại:

a) Thuốc thử tạo phức thường (ví dụ $PbCH_3COO^+$);

b) Thuốc thử tạo hợp chất nội phức.

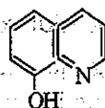
2. ĐẶC TÍNH PHÂN TÍCH CỦA CÁC HỢP CHẤT NỘI PHỨC

Phản ứng tạo phức với thuốc thử hữu cơ đóng vai trò quan trọng nhất là phản ứng tạo *hợp chất nội phức* giữa ion kim loại với thuốc thử hữu cơ.

Các hợp chất nội phức là những hợp chất trong phân tử có một hoặc nhiều vòng chứa ion kim loại, vì vậy các hợp chất nội phức cũng được gọi là các *phức càng*.

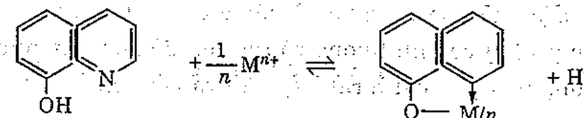
Trong phân tử của thuốc thử phải có ít nhất hai nhóm chức ở gần nhau có khả năng tham gia phản ứng với ion kim loại để tạo vòng. Nhóm thứ nhất thường gọi là nhóm tạo muối có chứa hiđro linh động có khả năng bị thay thế bởi kim loại, ví dụ các nhóm hiđroxit –OH; cacboxyl –COOH, sunfonic $-SO_3H$; oxim =N–OH; –O–; –N=; =N–OH; =S; –S–,v.v...

Ví dụ, trong phân tử 8–oxiquinolin



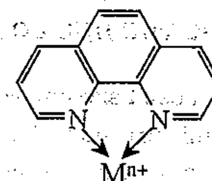
có nhóm tạo muối –OH,

và nhóm tạo liên kết phối trí –N=, khi tác dụng với ion kim loại sẽ xảy ra phản ứng:

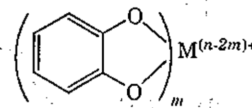


Chú ý rằng, một số thuốc thử tạo được phức càng với ion kim loại, trong đó có cả hai nhóm chức đều cùng tạo liên kết phối trí với các ion kim loại, hoặc cùng chứa hiđro linh động bị thay thế bởi kim loại.

Ví dụ: o–Phenantrolin có 2 nhóm amin bậc 3 đều tạo liên kết phối trí với ion kim loại.



Pyrocatesin có 2 nhóm OH chứa hiđro linh động, đều có khả năng thay thế bởi ion kim loại.



Có thể nêu một số đặc tính quan trọng có ý nghĩa phân tích của các hợp chất nội phức như sau:

1. Đa số các hợp chất nội phức trung hòa điện đều ít tan trong nước, tan dễ trong các dung môi hữu cơ. Do đó có khả năng dùng các thuốc thử hữu cơ để xác định lượng vết các ion kim loại, bằng cách chiết các hợp chất nội phức tạo thành với các dung môi thích hợp không trộn lẫn với nước.

2. Một tính chất khá quan trọng khác là nhiều hợp chất nội phức có màu mạnh, đặc trưng, có thể được dùng để xác định định tính, định lượng các chất. Ví dụ: Fe^{2+} tạo phức màu đỏ với α, α'–đipiriđin $(C_5H_4N)_2$; Ni^{2+} tạo phức màu đỏ với đimetylglioxim,v.v...

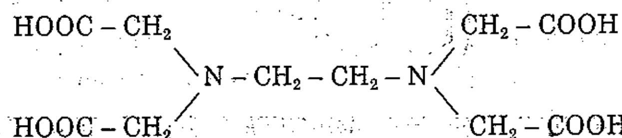
3. Nhiều hợp chất nội phức có độ bền lớn. Độ bền phụ thuộc nhiều yếu tố: bản chất ion kim loại, phối tử, độ bazơ của thuốc thử, cấu tạo không gian của phức. Đặc biệt, số vòng và số lượng các nguyên tử trong vòng, số liên kết đôi trong vòng có ảnh hưởng rõ rệt đến độ bền của phức càng. Các phức càng có vòng 5 hoặc 6 cạnh rất hay gặp và rất bền.

4. Một số thuốc thử có tính chọn lọc cao, nghĩa là chỉ có khả năng phản ứng với một vài ion kim loại. Chẳng hạn, đimetylglioxim chỉ tạo hợp chất khó tan với Ni^{2+}, Fe^{2+}, Pd^{2+}. Đa số thuốc thử lại phản ứng được với nhiều ion kim loại. Để tăng độ chọn lọc, người ta thường sử dụng các yếu tố như điều chỉnh pH của phản ứng tạo phức, che các ion cản trở, chiết chọn lọc bằng các dung môi thích hợp, v.v...

3. GIỚI THIỆU MỘT SỐ THUỐC THỬ HỮU CƠ THƯỜNG GẶP

3.1. Các thuốc thử hữu cơ là các bazơ nitơ có khả năng tạo nhiều ion kim loại, được sử dụng để điều chỉnh pH, dùng làm chất che. Các chất thường dùng là piriđin, C_5H_5N; α–picolin, C_6H_7N. Các chất này có tính bazơ yếu hơn NH_3, tạo được nhiều phức bền với Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, v.v...

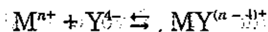
3.2. Axit etylenđiamintetraaxetic (viết tắt EDTA) thường được gọi là complexon II, là một axit 4 nấc (H_4Y)



$pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,67$; $pK_{a3} = 6,16$; $pK_{a4} = 10,26$

EDTA ít tan trong nước nên người ta thường sử dụng dưới dạng muối dễ tan Na_2H_2Y, thường gọi là complexon III hay trilon B (Do thói quen nên trong thực tế người ta cũng hay dùng EDTA để chỉ complexon III).

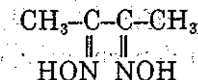
Thuốc thử có khả năng tạo phức bền với rất nhiều ion kim loại. Trong đa số trường hợp phức tạo thành theo tỉ lệ 1 : 1.

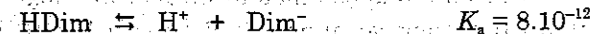


$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftarrows MY^{(n-4)+}$$

Có nhiều phức với EDTA khá bền, chẳng hạn, FeY^- $\lg\beta = 25,1$; HgY^{2-} $\lg\beta = 21,80$; một số phức ít bền, ví dụ AgY^{3-} $\lg\beta = 7,32$. EDTA được dùng rất phổ biến để chuẩn độ các ion kim loại, che các ion cản trở (xem phần sau).

3.3. Đimetylglioxim chứa hai nhóm oxim

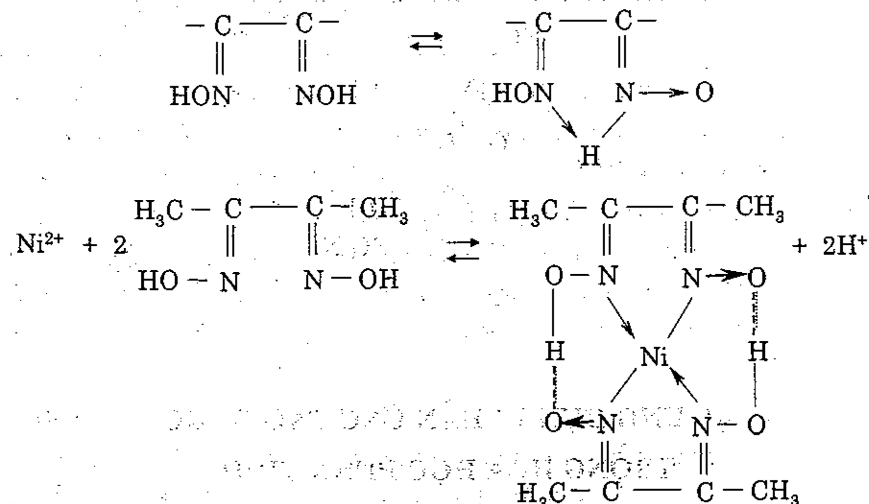




là một axit yếu $HDim \rightleftarrows H^+ + Dim^-$ $K_a = 8.10^{-12}$

Thuốc thử tạo phức càng, ít tan trong nước, màu đỏ cánh sen với ion Ni^{2+} (môi trường đệm axetat), phức màu đỏ tan trong nước với Fe^{2+} (môi trường đệm NH_3), tạo phức màu vàng với Pd^{2+} (môi trường axit).

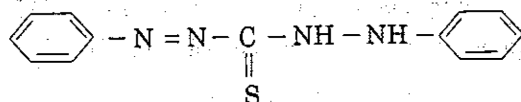
Khi tạo phức có sự chuyển vị nội phân của các oxim:



Hiện nay người ta dùng nhiều dẫn xuất khác nhau của oxim cho phản ứng nhạy hơn.

3.4. Oxin hay 8–oxiquinolin tạo được phức càng với khá nhiều ion kim loại có khả năng tạo hiđroxit khó tan. Các phức hình thành cũng ít tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ.

3.5. **Điphenylthiocacbazon** (đithizon) là dẫn xuất của thioure:

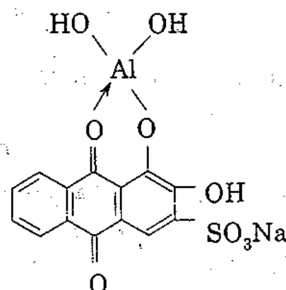


Đithizon trong môi trường axit hoặc trung tính rất ít tan trong nước, độ tan tăng lên trong môi trường kiềm. Đithizon tan trong các dung môi hữu cơ như tetraclorua cacbon, clorofom cho dung dịch màu xanh ve.

Đithizon tạo được nhiều đithizonat kim loại có màu, ít tan trong nước, nhưng tan trong các dung môi hữu cơ (CCl_4, $CHCl_3$).

3.6. Thuốc thử tạo thành "sơn" màu

Một số thuốc thử hữu cơ bị hấp phụ vào bề mặt các hiđroxit kim loại ít tan và thay đổi màu. Bản chất của sự hấp phụ này là sự tạo phức càng giữa thuốc thử và ion kim loại nằm trong hiđroxit. Ví dụ: Alizarin đỏ S tạo với nhôm hiđroxit "sơn" màu đỏ do hình thành hợp chất nội phức.



§4. ỨNG DỤNG PHẢN ỨNG TẠO PHỨC TRONG HÓA HỌC PHÂN TÍCH

1. XÁC ĐỊNH ĐỊNH TÍNH CÁC CHẤT

Các phản ứng tạo phức màu đặc trưng thường được sử dụng để phát hiện các ion:

1.1. *Các phức của ion kim loại với amoniac*, ví dụ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ màu xanh đậm dùng để phát hiện ion Cu^{2+}; phức Co^{2+} với NH_3 có màu vàng $Co(NH_3)_6^{2+}$ bị oxi hóa bởi không khí hoặc H_2O_2 tạo thành phức $Co(NH_3)_6^{3+}$ màu hồng đặc trưng.

Phức thioxianat kim loại, ví dụ $Co(SCN)_4^{2-}$ màu xanh ít bền trong nước nhưng bền trong một số dung môi hữu cơ (axeton, các ancol, ete, etylic), vì vậy phản ứng giữa Co^{2+} với ion SCN^- khi có mặt của dung môi hữu cơ được dùng để phát hiện Co^{2+}.

1.2. Các thuốc thử hữu cơ được dùng để phát hiện ion kim loại khá phong phú: phát hiện Ni^{2+} bằng đimetylglioxim; Al^{3+} bằng Alizarin S hoặc aluminon, Fe^{2+} bằng o–phenantrolin hoặc α, α'–đipiriđin,v.v...

2. XÁC ĐỊNH ĐỊNH LƯỢNG CÁC ION KIM LOẠI

2.1. EDTA là thuốc thử quan trọng được dùng để xác định định lượng nhiều ion kim loại.

2.2. Phản ứng màu giữa nhiều thuốc thử hữu cơ với các ion kim loại được dùng để định lượng trắc quang hoặc chiết trắc quang các ion kim loại. Ví dụ định lượng Ni^{2+} bằng đimetylglioxim, Fe^{3+} bằng SCN^-; Al^{3+} bằng aluminon; Pb^{2+} bằng đithizon, v.v...

3. HÒA TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN, TÁCH CÁC ION

Nhiều thuốc thử tạo phức được sử dụng để hòa tan các kết tủa, ví dụ AgCl tan trong NH_3 do tạo phức $Ag(NH_3)_2^+$; $Cu(OH)_2$ tan trong NH_4Cl do tạo phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$;,v.v... Cũng do đặc tính này mà người ta có thể sử dụng các thuốc thử tạo phức để tách các ion, ví dụ dùng NH_3 dư để tách hỗn hợp Fe^{3+}, Al^{3+} và Cu^{2+} do Fe^{3+}, Al^{3+} được chuyển vào kết tủa hiđroxit $Fe(OH)_3$; $Al(OH)_3$, còn Cu^{2+} được giữ lại trong dung dịch dưới dạng phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

4. CHE CÁC ION CẢN TRỞ

Một trong các ứng dụng phân tích quan trọng của phản ứng tạo phức là *sự che*. Khi một thuốc thử có khả năng phản ứng với một ion B cùng có mặt trong dung dịch chứa ion phân tích A thì ta nói rằng ion B cản trở tới phản ứng giữa ion A với thuốc thử. Muốn thực hiện phản ứng giữa A với thuốc thử cần phải loại trừ B, ví dụ tách B ra khỏi dung dịch bằng cách làm kết tủa B với một thuốc thử thích hợp.

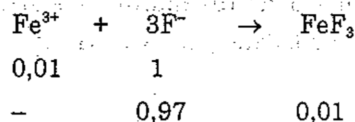
Một biện pháp tích cực là "che" ion B, nghĩa là không cần tách mà chuyển B sang một dạng khác không còn cản trở đến phản ứng chính. Chất được đưa vào để làm triệt tiêu hoặc kìm hãm phản ứng cản trở được gọi là

"chất che". Ví dụ ion Fe^{3+} cản trở đến phản ứng giữa ion Co^{2+} và SCN^-, vì ion Fe^{3+} tạo được phức màu đỏ với ion SCN^-, do đó che mất sự xuất hiện màu xanh của phức Co^{2+} và SCN^-. Để che ion Fe^{3+}, người ta thêm NaF vào dung dịch. Ở đây ion F^- tạo với ion Fe^{3+} phức bền không màu FeF_3 không gây cản trở đến phản ứng chính. Các chất che phải có khả năng tạo được phức đủ bền với ion cản trở để ion này không còn tác dụng với thuốc thử sẽ dùng cho ion cần xác định. Mặt khác, độ bền của phức giữa chất che với ion cần xác định phải rất bé để không gây cản trở cho phản ứng chính. Chẳng hạn, việc tìm ion Cd^{2+} trong dung dịch chứa Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} bằng Na_2S không thực hiện được, vì các ion này cho kết tủa sunfua màu đen không cho phép nhận ra kết tủa CdS màu vàng. Để che các ion này, người ta dùng KCN, vì chất che này tạo ra các phức bền $Cu(CN)_4^{3-}$; $Co(CN)_4^{2-}$; $Ni(CN)_4^{2-}$ không phản ứng với Na_2S, trong khi đó phức $Cd(CN)_4^{2-}$ kém bền hơn, vẫn phản ứng được với Na_2S.

Ví dụ 3.7: Thêm 1 *ml* dung dịch NH_4SCN 0,10*M* vào 1 *ml* dung dịch Fe^{3+} 0,01*M* và F^- 1*M*. Có màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ xuất hiện hay không? Biết rằng màu chỉ xuất hiện khi $C_{FeSCN^{2+}} > 7.10^{-6}M$ và dung dịch được axit hóa đủ để sự tạo phức hiđroxo của Fe(III) xảy ra không đáng kể.

$$C_{Fe^{3+}} = (0{,}01) << C_{F^-} (= 1)$$

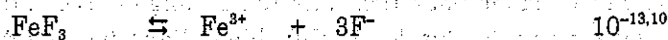
vì vậy trong dung dịch, Fe^{3+} tác dụng hết với F^- tạo ra phức FeF_3:



$$\begin{array}{lccc} & Fe^{3+} & + \; 3F^- & \rightarrow \; FeF_3 \\ & 0{,}01 & 1 & \\ & - & 0{,}97 & 0{,}01 \end{array}$$

Sau khi trộn với NH_4SCN:

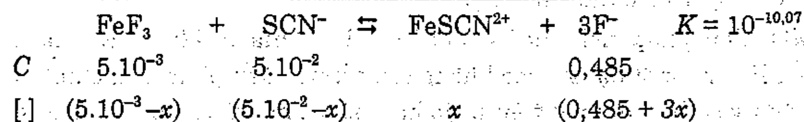
$$C_{FeF_3} = 5.10^{-3};\ C_{F^-} = 0{,}485;\ C_{SCN^-} = 5.10^{-2}M.$$



$$FeF_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3F^- \qquad 10^{-13,10}$$



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \qquad 10^{3,03}$$



$$\begin{array}{llllll} & FeF_3 & + \; SCN^- & \rightleftharpoons \; FeSCN^{2+} & + \; 3F^- & K = 10^{-10,07} \\ C & 5.10^{-3} & 5.10^{-2} & & 0{,}485 & \\ [\,] & (5.10^{-3}-x) & (5.10^{-2}-x) & x & (0{,}485+3x) & \end{array}$$

$$\frac{x(0{,}485+3x)^3}{(5.10^{-3}-x)(5.10^{-2}-x)} = 10^{-10,07}$$

Với $x << 5.10^{-3}$ ta được:

$$x = \frac{25.10^{-5}.10^{-10,07}}{(0{,}485)^3} = 1{,}86.10^{-13} << 7.10^{-6}$$

Vậy màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ không xuất hiện, nghĩa là F^- đã che hoàn toàn Fe^{3+}.

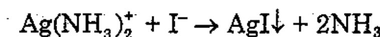
5. SỰ PHÂN HUỶ PHỨC CHẤT

Trong nhiều trường hợp khi muốn tiến hành phản ứng với một phần tử tồn tại dưới dạng phức chất thì phải phân huỷ nó bằng các biện pháp sau:

1. Chuyển một cấu tử của phức thành một hợp chất ít phân li, ví dụ một axit hoặc bazơ yếu, hoặc một phức khác bền hơn. Chẳng hạn, việc phân huỷ phức amoniacat kim loại được thực hiện bằng phản ứng với axit. Ở đây NH_3 phản ứng với ion H^+ tạo ra NH_4^+ ít phân li. Khi nhỏ KCN vào dung dịch $Cu(NH_3)_4^{2+}$ thì ion Cu^{2+} sẽ chuyển thành phức $Cu(CN)_4^{3-}$ không màu, rất bền và giải phóng NH_3.

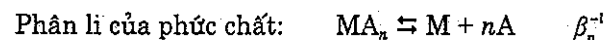
2. Nếu một trong các phần tử của phức có tính oxi hóa – khử thì có thể phân huỷ phức bằng một tác nhân oxi hóa – khử.

3. Chuyển một trong các phần tử của phức chất thành hợp chất ít tan. Chẳng hạn, nếu nhỏ KI vào dung dịch $Ag(NH_3)_2^+$ thì phức bị phân huỷ do tạo thành AgI ít tan:



$$Ag(NH_3)_2^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_3$$

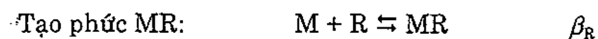
Trong trường hợp tổng quát khi cho thuốc thử HR vào dung dịch phức chất MA_n thì xảy ra các quá trình:

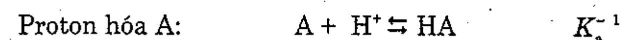


Phân li của phức chất: $MA_n \rightleftharpoons M + nA \qquad \beta_n^{-1}$



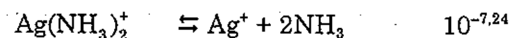
Phân li của thuốc thử: $HR \rightleftharpoons H^+ + R \qquad K_{aR}$

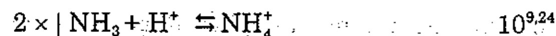

Tạo phức MR: $M + R \leftrightarrows MR$ β_R

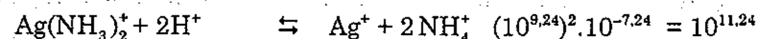

Proton hóa A: $A + H^+ \leftrightarrows HA$ K_a^{-1}

Khả năng phân huỷ phức MA_n phụ thuộc vào quan hệ giữa β_n, K_{aR}, β_R và K_a. Để việc phân huỷ được thuận lợi thì β_R phải càng lớn và K_a phải càng bé và nồng độ C_{HR} phải đủ lớn.

Ví dụ 3.8: Tính nồng độ ion H^+ cần để làm giảm nồng độ $Ag(NH_3)_2^+$ 0,10*M* xuống còn $1{,}0.10^{-6}M$.


$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$ $10^{-7,24}$


$2 \times | NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$ $10^{9,24}$


$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_4^+$ $(10^{9,24})^2.10^{-7,24} = 10^{11,24}$

C	0,1	C		
[ ]	10^{-6}	$C - 2(0,1)$	0,1	0,2
ΔC	$-(0,1 - 10^{-6})$			

$$\frac{0,1(0,2)^2}{10^{-6}(C-0,2)^2} = 10^{11,24}$$

Suy ra: $C = 0{,}2001 \approx 0{,}20M$.

TÓM TẮT CHƯƠNG 3

1. Các phức chất là những tổ hợp của các phần tử đơn giản (phân tử, ion) có khả năng tồn tại độc lập trong dung dịch. Phức chất gồm có ion trung tâm hay là chất tạo phức, thường là các ion kim loại liên kết với phối tử bằng tương tác tĩnh điện hoặc bằng liên kết phối trí. Mỗi ion kim loại có một số phối trí cực đại. Tổng đại số điện tích của ion trung tâm và của các phối tử quyết định điện tích của phức chất.

2. Để biểu diễn định lượng cân bằng tạo phức, người ta dùng hằng số tạo thành từng nấc hoặc hằng số tạo thành tổng hợp β. Các hằng số này càng lớn thì phức càng bền. Sử dụng β có thể tính trực tiếp nồng độ của các dạng phức chất qua nồng độ ion kim loại M và nồng độ của phối tử (L):

$$[ML_n] = \beta_n[M][L]^n$$

Sử dụng các hằng số từng nấc có thể so sánh được nồng độ các dạng khác nhau của cùng một phức chất trong dung dịch đã cho.

3. Việc tính toán cân bằng tạo phức trong dung dịch thường phức tạp vì quá trình tạo phức luôn luôn đi kèm với sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại và sự proton hóa của các phối tử (thường là các bazơ yếu). Mặt khác, sự tạo phức thường xảy ra theo từng nấc và trong đa số trường hợp với mức độ không chênh lệch một cách rõ rệt.

Việc đánh giá gần đúng cân bằng tạo phức chỉ có thể thực hiện trong các trường hợp đơn giản:

– Biết nồng độ cân bằng của các ion kim loại và phối tử hoặc biết pH của dung dịch.

– Khi nồng độ phối tử rất dư so với nồng độ của ion kim loại để có thể coi trong dung dịch chỉ có phức hình thành với số phối trí cực đại, hoặc có thể coi nồng độ cân bằng của phối tử bằng nồng độ ban đầu.

– Khi nồng độ của kim loại dư so với nồng độ phối tử để có thể coi chỉ có phức với số phối trí bé nhất được hình thành.

Trong các trường hợp này có thể áp dụng đơn giản ĐLTDKL để tính cân bằng.

Trong trường hợp phức tạp hơn nhưng khi đã biết pH hoặc nồng độ chất tạo phức phụ thì có thể tính cân bằng theo hằng số điều kiện β' hoặc áp dụng ĐKP để đánh giá thành phần cân bằng.

4. Sự tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch do tác động của hai quá trình tạo phức hiđroxo của ion kim loại và proton hóa của phối tử. Hai quá trình này phụ thuộc ngược chiều theo pH, vì vậy pH tối ưu của từng phản ứng tạo phức là khác nhau.

5. Các thuốc thử hữu cơ tạo được phản ứng nội phức với ion kim loại đóng vai trò quan trọng trong Hóa học Phân tích vì các phức chất tạo thành có độ bền cao, có màu đặc trưng hoặc độ tan thấp có rất nhiều ứng dụng trong phân tích.

6. Các phản ứng tạo phức chất được ứng dụng rộng rãi trong Hóa học Phân tích để phát hiện các ion, để xác định định lượng các chất, để che các ion cản trở, để tách các chất, v.v...

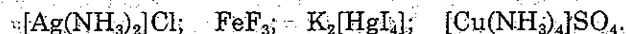
BÀI TẬP CHƯƠNG 3

3.1. Hãy nêu các định nghĩa về phức chất, ion trung tâm, chất tạo phức, phối tử, số phối trí. Cho ví dụ minh họa.

3.2. Phân biệt các khái niệm: hằng số bền, hằng số tạo thành, hằng số tạo thành từng nấc, hằng số tạo thành tổng hợp, hằng số tạo thành điều kiện. Lấy ví dụ minh họa.

***3.3.** Hãy mô tả các quá trình xảy ra khi thêm HCl vào dung dịch $Cd(ClO_4)_2$ cho đến dư. Viết biểu thức ĐLTDKL cho các cân bằng xảy ra.

3.4. Mô tả các quá trình xảy ra trong dung dịch nước của các chất sau đây:

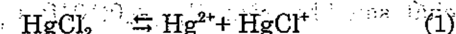

$[Ag(NH_3)_2]Cl$; FeF_3; $K_2[HgI_4]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

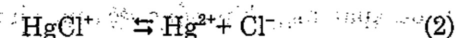
Ghi hằng số cân bằng tương ứng với các cân bằng xảy ra.

3.5. Nhỏ rất chậm dung dịch NH_3 vào dung dịch $CuSO_4$ cho đến dư thì mới đầu có kết tủa xanh lam, sau đó kết tủa tan và dung dịch có màu xanh da trời. Nếu thêm tiếp từng giọt HCl vào dung dịch, màu xanh da trời dần dần biến mất, dung dịch hơi đục rồi trong suốt và có màu xanh nhạt. Giải thích hiện tượng. Viết phương trình ion.

3.6. Nhỏ rất chậm NH_3 vào dung dịch $AgNO_3$ thì mới đầu có kết tủa nâu sau đó kết tủa tan. Nếu thêm chậm HCl vào thì có kết tủa trắng xuất hiện. Giải thích hiện tượng. Viết phương trình ion để giải thích.

***3.7.** Trong dung dịch $HgCl_2$ và HCl có các quá trình xảy ra:


$HgCl_2 \leftrightharpoons Hg^{2+} + HgCl^+$ (1)


$HgCl^+ \leftrightharpoons Hg^{2+} + Cl^-$ (2)


$Hg^{2+} + 3Cl^- \leftrightharpoons HgCl_3^-$ (3)


$HgCl_3^- + Cl^- \leftrightharpoons HgCl_4^{2-}$ (4)

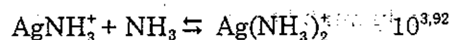
*a) Hãy tính hằng số cân bằng của các quá trình đã cho, biết rằng đối với phức $Hg^{2+} - Cl^-$ thì $\lg\beta_1 = 5,27$; $\lg\beta_2 = 12,78$; $\lg\beta_3 = 13,92$; $\lg\beta_4 = 14,92$.

b) Viết biểu thức ĐLTDKL đối với mỗi cân bằng đã cho.

***3.8.** Trong dung dịch $AgNO_3 + NH_3$ có các cân bằng sau đây:

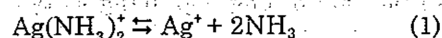


$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+ \qquad 10^{3,32}$$

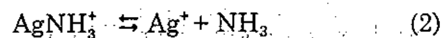


$$AgNH_3^+ + NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad 10^{3,92}$$

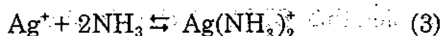
a) Tính hằng số cân bằng của các quá trình:



$$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad (1)$$



$$AgNH_3^+ \leftrightarrows Ag^+ + NH_3 \qquad (2)$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad (3)$$

Gọi tên các hằng số cân bằng tương ứng.

b) Biết rằng $[Ag^+] = 1,0.10^{-8}M$; $[NH_3] = 0,50M$. Hãy tính nồng độ các ion phức trong dung dịch. Tính nồng độ ban đầu của NH_3 và của Ag^+ trước khi tạo phức (không kể các quá trình phụ khác).

***3.9.** Hãy giải thích ảnh hưởng của pH đối với hiệu suất tạo phức trong các trường hợp sau đây:

a) Sự tạo phức giữa ion Cd^{2+} và ion I^-

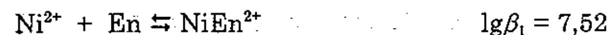
b) Sự tạo phức giữa ion Ag^+ với NH_3

c) Sự tạo phức giữa Al^{3+} với F^-

d) Sự tạo phức giữa Ag^+ với CN^-.

***3.10.** Trộn 1 *ml* dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ và $HClO_4$ với 1 *ml* dung dịch KSCN thì thấy xuất hiện màu đỏ. Hãy giải thích hiện tượng. Biết rằng nồng độ ban đầu của các chất sau khi trộn: $C_{Fe^{3+}} = 0,10M$; $C_{H^+} = 1,0M$; $C_{SCN^-} = 1,0.10^{-3}M$. Màu đỏ xuất hiện khi nồng độ của phức Fe (III) thioxianat vượt quá $7,0.10^{-6}M$.

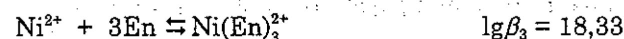
3.11. Ion Ni^{2+} tạo được phức chất với etylenđiamin (viết tắt En) $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ theo các sơ đồ:



$$Ni^{2+} + En \leftrightarrows NiEn^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 7,52$$



$$Ni^{2+} + 2En \leftrightarrows Ni(En)_2^{2+} \qquad \lg\beta_2 = 13,84$$



$$Ni^{2+} + 3En \leftrightarrows Ni(En)_3^{2+} \qquad \lg\beta_3 = 18,33$$

a) Viết sơ đồ cấu tạo của các phức chất của Ni^+ với En.

b) Cho biết số phối trí cực đại của Ni^{2+} trong phức chất của Ni^{2+} với En.

*c) Tính hằng số phân li từng nấc của phức chất $Ni(En)_3^{2+}$.

*d) Trộn 1 *mol* En với 0,0010 *mol* Ni^{2+} và pha loãng thành 1 *lít* bằng bazơ loãng. Tính nồng độ các phức chất trong dung dịch (khi tính không kể các quá trình phụ).

***3.12.** Trộn 150 *ml* $Cd(ClO_4)_2$ 0,0063*M* với 200 *ml* HCl 1,4*M*. Tính nồng độ cân bằng của các phức chất trong dung dịch.

★3.13. Trộn 5,0 *ml* $Hg(ClO_4)_2$ 0,10*M*, 4,0 *ml* $HClO_4$ 1,0*M* với 1,0 *ml* HCl 0,0010*M*. Tính nồng độ cân bằng của các phức chất trong dung dịch.

***3.14.** Trong các trường hợp sau đây:

a) $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($\lg\beta_4 = 8,89$); H^+

b) $Cd(CN)_4^{2-}$ ($\lg\beta_4 = 17,92$); CH_3COOH

c) ZnY^{2-} ($\lg\beta = 16,50$); Fe^{3+} ($\lg\beta_{FeY^-} = 25,10$)

d) FeY^-; F^- ($\lg\beta_{FeF^{2+}} = 5,18$)

e) $HgI_4^{2-} + H^+$

g) $Co(NH_3)_6^{2+}$ ($\lg\beta_6 = 4,39$); Y^{4-} ($\lg\beta_{CoY^{2-}} = 16,21$)

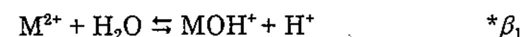
Những trường hợp nào có phản ứng xảy ra? Tính *K*.

***3.15.** Thiết lập biểu thức hằng số điều kiện đối với phản ứng:

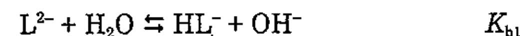


$$M^{2+} + L^{2-} \leftrightarrows ML \qquad \beta$$

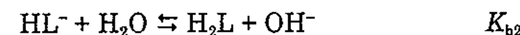
Giả thiết trong dung dịch có các quá trình phụ:



$$M^{2+} + H_2O \leftrightarrows MOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_1$$



$$L^{2-} + H_2O \leftrightarrows HL^- + OH^- \qquad K_{b1}$$



$$HL^- + H_2O \leftrightarrows H_2L + OH^- \qquad K_{b2}$$

★**3.16.** a) Tính hằng số bền điều kiện của phức ML trong ví dụ 3.15 nếu $\lg\beta = 2,5$; pH = 6,0; $\lg{}^*\beta_1 = -13,2$; $pK_{b1} = 9,7$; $pK_{b2} = 12,75$.

b) Tính cân bằng trong dung dịch ML 0,10*M* ở pH = 6,0.

∗**3.17.** Trong ví dụ 3.11 hãy tính hằng số tạo thành điều kiện của phức $(Ni(En)^{2+}$ nếu coi trong dung dịch chỉ có phức duy nhất $Ni(En)_3^{2+}$ được hình thành và pH của dung dịch bằng 9,0.

★**3.18.** a) Tính hằng số tạo thành điều kiện của phức $Ni(CN)_4^{2-}$, giả thiết trong dung dịch chỉ có phức duy nhất $Ni(CN)_4^{2-}$ được hình thành.

pH của dung dịch được thiết lập bằng hệ đệm NH_3 và NH_4Cl với pH = 9,0 ; $[NH_3] = 1,0M$.

Tính nồng độ các ion trong dung dịch nếu $C_{Ni^{2+}} = 1,0.10^{-3}M$;

$$C_{CN^-} = 0,10M.$$

3.19. Thế nào là sự che? Cho ví dụ.

Thế nào là sự giải che?

∗**3.20.** Khi cho K_2CrO_4 vào dung dịch chứa Ag^+ và Ba^{2+} thì sẽ xuất hiện đồng thời các kết tủa $BaCrO_4$ (vàng) và Ag_2CrO_4 (đỏ gạch). Hãy đề nghị các biện pháp có thể dùng để che Ag^+ khi làm kết tủa Ba^{2+} bằng K_2CrO_4.

Chương 4

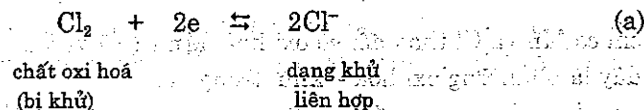
CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ

Các phản ứng oxi hoá – khử chiếm vị trí quan trọng trong Hoá học Phân tích. Nhiều phản ứng hòa tan và tách các chất, một số lớn các phản ứng làm cơ sở cho việc xác định tính và định lượng các chất đều dựa trên phản ứng oxi hoá – khử. Để hiểu rõ bản chất của phản ứng oxi hoá – khử, để dự đoán định tính và định lượng chiều hướng phản ứng cần phải hiểu đầy đủ bản chất của thế điện cực, cũng như quy luật phản ứng xảy ra trong các pin điện hoá, các yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hoá – khử (nồng độ, pH, chất tạo phức, v.v...). Đây là các vấn đề then chốt sẽ trình bày trong chương này.

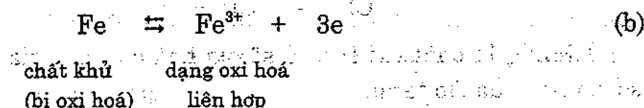
§1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1. ĐỊNH NGHĨA

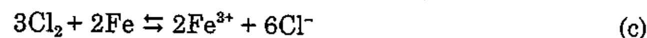
1.1. Trong các phản ứng oxi hoá – khử, *chất oxi hoá* thu electron và bị khử thành dạng khử liên hợp, vì vậy chất oxi hoá cũng là *chất bị khử*.



Chất khử nhường electron và bị oxi hoá thành *dạng oxi hoá liên hợp*.



Quá trình (a) và (b) được tổ hợp thành phản ứng oxi hoá – khử đầy đủ:



$$3Cl_2 + 2Fe \leftrightarrows 2Fe^{3+} + 6Cl^- \qquad (c)$$

Như vậy phản ứng oxi hoá – khử (c) gồm hai quá trình: *qua trình khử* (a) trong đó chất oxi hoá thu electron để chuyển thành dạng khử liên hợp và *quá trình oxi hoá* (b) trong đó chất khử nhường electron để chuyển thành dạng oxi hoá liên hợp.

Một cách tổng quát có thể mô tả phản ứng oxi hoá – khử theo sơ đồ:



$$Ox_1 + Kh_2 \leftrightarrows Kh_1 + Ox_2 \qquad (4.1)$$

và phản ứng oxi hoá – khử liên quan đến hai cặp oxi hoá – khử Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2. Chiều hướng và mức độ xảy ra của phản ứng (4.1) phụ thuộc vào cường độ tương đối của hai cặp Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2. Cũng như trong định nghĩa về axit – bazơ, chất oxi hoá càng mạnh thì dạng khử liên hợp càng yếu và ngược lại. Vì vậy, một chất oxi hoá mạnh (dễ thu electron) sẽ phản ứng với các chất khử mạnh (dễ nhường electron) để tạo ra các chất oxi hoá và khử liên hợp yếu hơn.

1.2. Căn cứ để phân biệt các phản ứng oxi hoá – khử với phản ứng trao đổi là *độ biến đổi số oxi hoá*. Trong các phản ứng trao đổi, số oxi hoá của các nguyên tố không thay đổi. Ngược lại, các phản ứng oxi hoá – khử xảy ra kèm theo sự biến đổi số oxi hoá của các nguyên tố trong các chất phản ứng: sự oxi hoá làm tăng số oxi hoá còn sự khử làm giảm số oxi hoá, có nghĩa là chất có số oxi hoá giảm là chất oxi hoá, còn chất có số oxi hoá tăng là chất khử. Ví dụ, trong phản ứng (c), số oxi hoá của sắt tăng từ 0 đến +3, còn số oxi hoá của clo giảm từ 0 xuống –1.

Trong phản ứng giữa $KMnO_4$ với HCl:



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

chỉ có Mn và Cl thay đổi số oxi hoá: Mn từ +7 xuống +2; Cl từ –1 lên 0. Vậy đây là phản ứng oxi hoá – khử, trong đó:



$$Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$$



$$Cl^{-1} \rightarrow Cl^0 + e$$

$KMnO_4$ là chất oxi hoá vì số oxi hoá của Mn giảm, HCl là chất khử vì số oxi hoá của clo tăng.

2. CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

Có thể cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử bằng phương pháp thăng bằng electron dựa trên việc tính số oxi hoá của các nguyên tố của các chất oxi hoá và khử và thăng bằng số electron trao đổi của các cặp oxi hoá – khử. Tuy vậy, các phản ứng oxi hoá – khử dùng trong phân tích thường là các phản ứng trong dung dịch các chất điện li, do đó phương pháp cân bằng phương trình theo phương pháp ion – electron tỏ ra tiện lợi hơn. Phương pháp ion – electron dựa trên sự cân bằng khối lượng và cân bằng điện tích của các phần tử tham gia trong phương trình phản ứng. Theo quy ước, các chất tham gia phản ứng phải là các phần tử tồn tại thực tế trong dung dịch. Vì vậy, khi viết phương trình phản ứng cần chú ý:

– Các chất điện li mạnh được viết dưới dạng ion.

– Các chất điện li yếu, các chất khí được viết dưới dạng phân tử.

– Các chất rắn được viết dưới dạng nguyên tử hoặc phân tử.

Các bước cần tiến hành khi cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử theo phương pháp ion electron:

2.1. Xác định các dạng oxi hoá, khử đầu và cuối (dựa vào số oxi hoá của các nguyên tố) và các cặp oxi hoá – khử liên quan đến phản ứng.

2.2. Viết các phương trình nửa phản ứng oxi hoá – khử theo trình tự:

– Viết công thức các dạng oxi hoá và dạng khử liên hợp (theo cặp oxi hoá – khử).

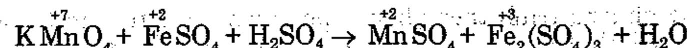
– Cân bằng khối lượng, nghĩa là thêm bớt các hệ số và các chất phụ sao cho số nguyên tử của các nguyên tố ở hai vế của phương trình phải bằng nhau. Các chất phụ là các chất có mặt trong dung dịch và không thay đổi số oxi hoá trong phương trình phản ứng. Ví dụ, cần thêm hiđro thì phải lấy ion H^+ (môi trường axit) hoặc H_2O (môi trường trung tính hoặc kiềm), cần thêm O thì lấy OH^- (môi trường kiềm), H_2O (môi trường trung tính hoặc axit).

– Cân bằng điện tích, bằng cách cộng thêm hoặc trừ bớt đi một số electron sao cho tổng điện tích ở 2 vế của các nửa phương trình phản ứng phải bằng nhau. Khi cần tăng điện tích dương hoặc giảm điện tích âm thì bớt đi một số electron; khi cần tăng điện tích âm hoặc giảm điện tích dương thì cộng thêm một số electron tương ứng.

2.3. Tổ hợp các nửa phương trình phản ứng thành phương trình đầy đủ bằng cách nhân mỗi nửa phản ứng với một thừa số thích hợp sao cho tổng số electron thu và nhận trong các nửa phản ứng phải bằng nhau.

2.4. Trong trường hợp cần thiết phải điều chỉnh bằng cách thêm các phản ứng phụ sao cho phương trình phản ứng phản ánh đúng môi trường thực hiện phản ứng.

Ví dụ 4.1: Cân bằng phương trình phản ứng:

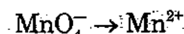


$$K\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + H_2O$$

– Các nguyên tố thay đổi số oxi hoá là Mn và Fe. Các cặp oxi hoá – khử: MnO_4^-/Mn^{2+} và Fe^{3+}/Fe^{2+}.

– Viết các phương trình nửa phản ứng:

Đối với cặp MnO_4^-/Mn^{2+}:



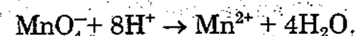
$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Để cân bằng khối lượng cần thêm $4H_2O$ vào vế phải vì ở vế trái có 4O:



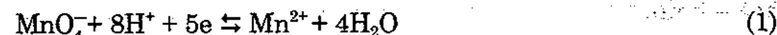
$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

và thêm $8H^+$ vào vế trái để bù lại 8H đã thêm vào (từ $4H_2O$):



$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

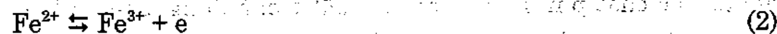
Tổng đại số điện tích ở vế trái là +7 (+ 8 – 1 = + 7), ở vế phải là + 2. Để cân bằng điện tích cần thêm 5e vào vế trái của phương trình (giảm điện tích từ +7 xuống +2):



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad (1)$$

Đối với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:

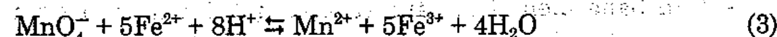
Chỉ cần cân bằng điện tích: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$



$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e \quad (2)$$

(bớt một điện tích dương ở vế phải bằng cách thêm 1e).

– Tổ hợp (1) và (2) sau khi nhân (2) với 5 (để tổng số e cho nhận đều bằng 5):



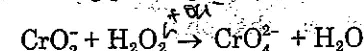
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \quad (3)$$

Khi chuyển sang phương trình phân tử phải giữ cố định quan hệ hợp thức của các dạng oxi hoá – khử (Mn/Fe = 1/5):



$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Ví dụ 4.2: Cân bằng phương trình phản ứng:

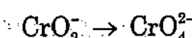


$$CrO_2^- + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$$

– Các cặp oxi hoá – khử CrO_4^{2-}/CrO_2^-; H_2O_2/H_2O

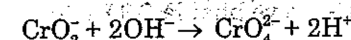
– Các nửa phản ứng:

Đối với cặp CrO_4^{2-}/CrO_2^-:



$$CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$$

Để cân bằng cần thêm 2O vào vế trái bằng cách lấy từ $2OH^-$ vì phản ứng thực hiện trong môi trường kiềm:



$$CrO_2^- + 2OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H^+$$

$2H^+$ giải phóng ra được trung hoà ngay bởi $2OH^-$



$$2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Vì vậy: $CrO_2^- + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O$

Để cân bằng điện tích cần thêm 3e vào vế phải (để tổng số điện tích âm ở 2 vế bằng 5):



$$CrO_2^- + 4OH^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \quad (1)$$

Đối với cặp H_2O_2/H_2O:

Có thể viết dưới dạng $H_2O_2 + 2e \rightleftarrows 2OH^-$ (2)

hoặc $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$ (3)

Phản ứng thực hiện trong môi trường kiềm nên có thể viết theo (2).

– Tổ hợp (1) với (2) sau khi đã nhân (1) với 2 và (2) với 3 ta có:



$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

diễn ra đúng như dự đoán (phản ứng thực hiện trong môi trường kiềm).

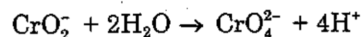
Chú ý:

1. Do quy ước đã nêu ở trên khi biểu diễn trạng thái các chất tham gia phản ứng nên phương trình phản ứng oxi hoá – khử viết được là phương trình ion. Nếu cần thiết phải chuyển sang phương trình phân tử thì phải bảo toàn hệ số hợp thức của các chất oxi hoá và chất khử tham gia phản

ứng (hoặc tỉ lệ hệ số hợp thức của chúng phải được giữ nguyên). Chỉ được phép thay đổi hệ số hợp thức của các chất phụ.

2. Có thể viết các phương trình nửa phản ứng mà chưa cần chú ý đến môi trường thực hiện phản ứng. Sau khi tổ hợp các nửa phản ứng mới điều chỉnh để phản ứng diễn ra phù hợp với môi trường đã cho. Chẳng hạn, ví dụ 4.2 có thể thực hiện như sau:

+ Nửa phản ứng $CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$ được viết như sau:

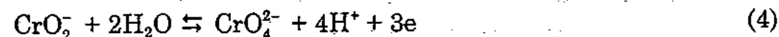


$$CrO_2^- + 2H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H^+$$

(thiếu 2O ở vế trái được bù bằng cách thêm $2H_2O$)

Tổng điện tích ở vế trái là 1(–), ở vế phải là 2(+)

Để cân bằng phải thêm 3e vào vế phải:



$$CrO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e \qquad (4)$$

Ta chưa cần chú ý đến $4H^+$ giải phóng ra ở phương trình nửa phản ứng (4).

+ Nửa phản ứng $H_2O_2 \rightarrow H_2O$

Có thể viết: $H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$

Để cân bằng cần thêm $2H^+$ và 2e vào vế trái:



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O \qquad (5)$$

Tổ hợp (4) với (5) sau khi nhân (4) với 2 và (5) với 3 ta được:



$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 4H_2O + 6H^+ \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6H_2O + 8H^+$$

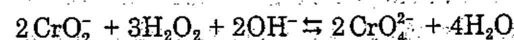
và sau khi đơn giản:



$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H_2O + 2H^+ \qquad (6)$$

Phương trình đã được cân bằng về khối lượng và điện tích (tổng điện tích ở 2 vế đều bằng –2). Cần kiểm tra lại môi trường thực hiện phản ứng. Phản ứng tiến hành trong môi trường kiềm, vì vậy cần trung hoà $2H^+$ đã giải phóng ra trong (6): $2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$ (7)

Tổ hợp (6) và (7) ta được phương trình cuối cùng:



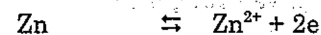
$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

§2. THẾ ĐIỆN CỰC

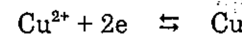
Khả năng oxi hoá, khử của các chất được thể hiện qua khả năng thu hoặc nhường electron khi tham gia phản ứng hoá học. Để đặc trưng định lượng tính chất này, người ta dùng đại lượng thế điện cực.

1. PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ TRONG PIN ĐIỆN HOÁ

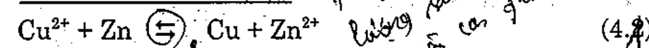
Trong các phản ứng hoá học, chất oxi hoá và chất khử tiếp xúc trực tiếp với nhau trong bình phản ứng. Ví dụ: Nhúng một lá kẽm vào dung dịch $CuSO_4$ thì có phản ứng khử ion Cu^{2+} bởi Zn kim loại:



$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$$



$$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$$

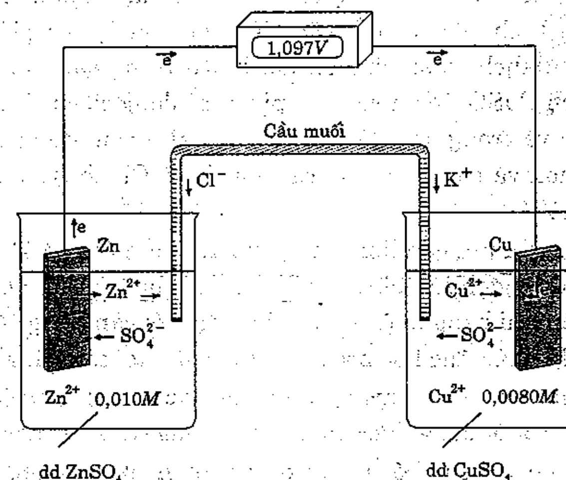


$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+} \qquad (4.2)$$

Ở đây có sự chuyển trực tiếp electron từ chất khử (Zn) sang chất oxi hoá (Cu^{2+}).

Phản ứng (4.2) có thể thực hiện bằng cách chuyển electron từ Zn sang ion Cu^{2+} không tiếp xúc trực tiếp với nhau, mà qua một hệ thống dẫn điện (dây dẫn, cầu muối). Phản ứng này được thực hiện trong một pin điện hoá.

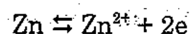
Trên hình 4.1 có trình bày sơ đồ pin này.



Hình 4.1. Sơ đồ pin $Zn/Zn^{2+} – Cu/Cu^{2+}$

Trong bình trái có điện cực Zn nhúng trong dung dịch $ZnSO_4$, với hoạt độ của Zn^{2+} 0,010*M* và trong bình phải chứa dung dịch $CuSO_4$, với hoạt độ của Cu^{2+} 0,008*M*, có cắm điện cực Cu vào. Cực Cu được nối với cực Zn bằng một dây dẫn và giữa hai dung dịch $CuSO_4$ và $ZnSO_4$ có đặt một cầu nối chứa dung dịch chất điện li trơ, ví dụ KCl bão hoà. Cầu nối ngăn cách hai dung dịch với nhau nhưng vẫn duy trì sự tiếp xúc điện (nhờ sự có mặt của các ion K^+, Cl^-). Trong mạch điện khép kín này có sự chuyển electron từ cực Zn sang cực Cu.

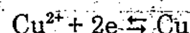
Ở cực Zn có quá trình oxi hoá:



$$Zn \leftrightharpoons Zn^{2+} + 2e$$

ion Zn^{2+} chuyển từ điện cực vào dung dịch.

Ở cực Cu có xảy ra quá trình khử:



$$Cu^{2+} + 2e \leftrightharpoons Cu$$

và có Cu kim loại bám vào điện cực.

Ở cực Zn, các electron chuyển khỏi điện cực gây ra sự giảm điện tích âm, bù lại có sự di chuyển các anion (SO_4^{2-}, HSO_4^-) từ dung dịch về bề mặt điện cực. Bù lại sự hao hụt điện tích âm này ở trong dung dịch có sự di chuyển các ion Cl^- từ trong cầu nối về phía tiếp xúc với dung dịch $ZnSO_4$.

Ngược lại, ở điện cực Cu, có sự chuyển e đến để thực hiện sự khử ion Cu^{2+} từ dung dịch chuyển về bề mặt điện cực. Bù lại sự giảm điện tích dương trong dung dịch có sự chuyển ion K^+ từ trong cầu nối về phía tiếp xúc với dung dịch $CuSO_4$. Như vậy khi pin hoạt động có sự chuyển electron ở trong điện cực và trong dây dẫn ở mạch ngoài, trong dung dịch có sự di chuyển của các ion và trong cầu nối các ion K^+ và Cl^- chuyển dịch theo hai chiều ngược nhau.

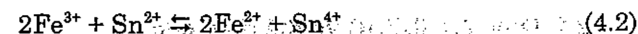
Sự hoạt động của pin gắn liền với sự xảy ra phản ứng (4.1). Lúc pin mới hoạt động, sức điện động đo được trong vôn kế là 1,097*V*. Đại lượng này giảm dần cho đến khi bằng không, lúc đó hệ đạt tới cân bằng (4.1), tương tự hoàn toàn như khi phản ứng hoá học (4.1) xảy ra đạt tới cân bằng.

Trong pin điện hoá, điện cực tại đó xảy ra quá trình khử (điện cực Cu) được gọi là *catôt*. Catôt cũng được gọi là cực dương (thu electron).

Điện cực tại đó xảy ra quá trình oxi hoá (điện cực Zn) được gọi là *anôt*. Anôt cũng được gọi là cực âm (nhường electron).

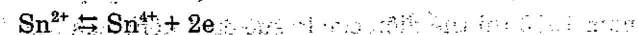
Như vậy mỗi điện cực trong pin tương ứng với một cặp oxi hoá – khử (Zn^{2+}/Zn và Cu^{2+}/Cu). Phản ứng trong pin liên quan tới hai cặp oxi hóa – khử này.

Trong trường hợp khi các cặp oxi hoá – khử không thể là vật dẫn để chuyển electron đi (ví dụ khi hai dạng của cặp oxi hoá – khử đều là các ion tồn tại trong dung dịch, hoặc là chất khí hoặc là muối ít tan) thì phải dùng một điện cực trơ (ví dụ platin) đóng vai trò chuyển electron giữa hai dạng oxi hoá – khử. Chẳng hạn, để thực hiện phản ứng oxi hoá – khử giữa hai cặp Fe^{3+} 0,10*M*; Fe^{2+} 0,10*M* và Sn^{4+} 0,10*M*; Sn^{2+} 0,10*M* (0,10*M* là hoạt độ của các ion)



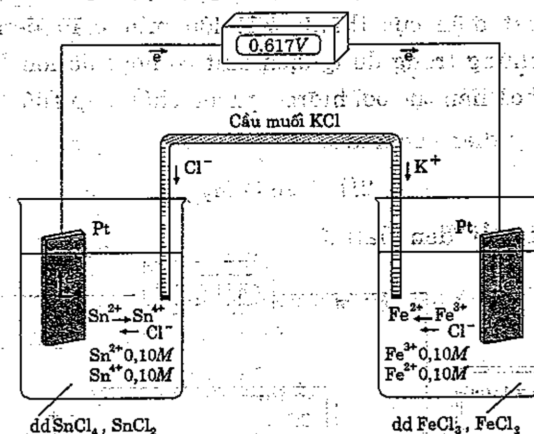
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \leftrightharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \quad (4.2)$$

Các nửa phản ứng: $Fe^{3+} + e \leftrightharpoons Fe^{2+}$



$$Sn^{2+} \leftrightharpoons Sn^{4+} + 2e$$

thì phải sử dụng pin điện hoá theo sơ đồ (4.2). Ở cực trái của pin Sn^{2+} nhường electron để chuyển thành Sn^{4+}. Các electron được điện cực platin truyền lên dây dẫn sang điện cực platin bên phải



Hình 4.2. Sơ đồ pin $Sn^{4+}/Sn^{2+} – Fe^{3+}/Fe^{2+}$

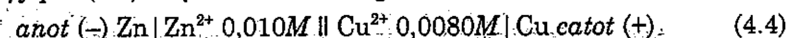
và từ đây được các ion Fe^{3+} tiếp nhận để bị khử thành Fe^{2+}.

Để biểu diễn đơn giản các pin điện hoá, người ta dùng sơ đồ pin với các quy ước:

– Dùng 1 vạch đứng (|) để tượng trưng sự tiếp xúc giữa hai pha rắn, lỏng.

– Dùng 1 vạch kép (||) để tượng trưng sự tiếp xúc giữa hai pha lỏng.

Như vậy pin (4.1) được biểu diễn bằng sơ đồ:



$$anot\ (-)\ Zn \,|\, Zn^{2+}\ 0{,}010M \,\|\, Cu^{2+}\ 0{,}0080M \,|\, Cu\ catot\ (+) \quad (4.4)$$

Trong sơ đồ (4.4) ta hiểu là điện cực Zn tiếp xúc với dung dịch chứa ion Zn^{2+} 0,010M (|); dung dịch Zn^{2+} tiếp xúc với dung dịch chứa ion Cu^{2+} 0,0080M qua cầu nối (||) và dung dịch này tiếp xúc với điện cực Cu (|).

Sơ đồ pin ở hình (4.2) được biểu diễn như sau:



$$\textit{anot}\ (-)\ Pt \mid Sn^{4+}, Sn^{2+} \quad \| \quad Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt\ \textit{catot}\ (+)$$
$$(\ ) = 0{,}10M \qquad\qquad (\ ) = 0{,}10M$$

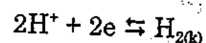
2. THẾ ĐIỆN CỰC

2.1. Quy ước IUPAC về thế điện cực

Theo quy ước của IUPAC đã được thông qua tại Xtốc–khôn (Stockholm) năm 1953 thì thế điện cực là sức điện động của pin được tạo thành bởi điện cực hiđro tiêu chuẩn ghép với điện cực nghiên cứu.

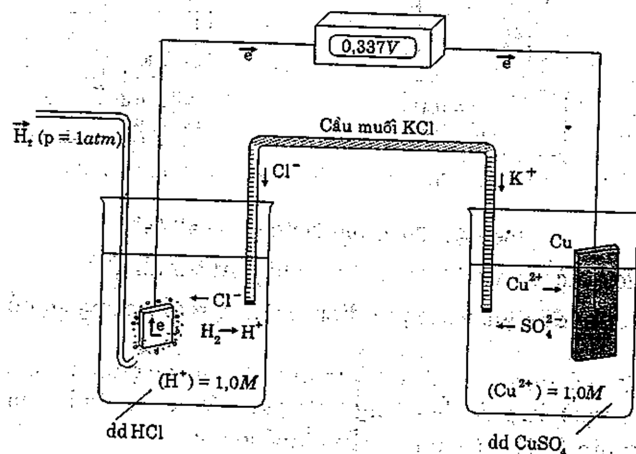
Điện cực hiđro tiêu chuẩn (NHE) (hình 4.3) gồm 1 bản platin phẳng được mạ platin bằng điện phân (khi điện phân các hạt platin rất bé bám lên bề mặt điện cực thành một lớp mịn màu đen, thường gọi là "đen platin") nhúng trong dung dịch axit có hoạt độ ion H^+ bằng 1. Dung dịch được bão hoà liên tục bởi hiđro nguyên chất ở áp suất bằng 1atm.

Phản ứng tại điện cực hiđro:



$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_{2(k)}$$

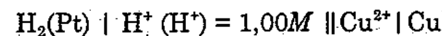
được xúc tác bởi "đen platin"



Hình 4.3. Sơ đồ pin gồm điện cực hiđro tiêu chuẩn và điện cực Cu

Theo quy ước của IUPAC:

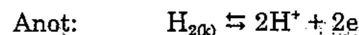
1. Điện cực tiêu chuẩn hiđro đóng vai trò anot và được viết ở bên trái sơ đồ pin. Còn điện cực nghiên cứu (ví dụ điện cực Cu) đóng vai trò catot và được viết ở bên phải của sơ đồ pin. Ví dụ:



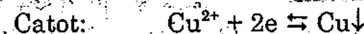
$$H_2(Pt) \mid H^+\ (H^+) = 1{,}00M \parallel Cu^{2+} \mid Cu \qquad (4.5)$$

$$p_{H_2} = 1{,}00atm$$

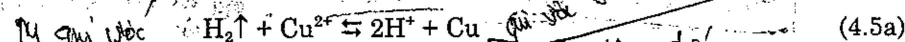
Như vậy phản ứng xảy ra trong pin theo quy ước là:



Anot: $H_{2(k)} \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$

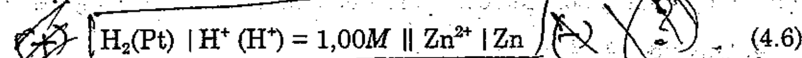


Catot: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\downarrow$



$$H_2\uparrow + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + Cu \qquad (4.5a)$$

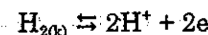
Đối với cặp Zn^{2+}/Zn:



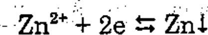
$$H_2(Pt) \mid H^+\ (H^+) = 1{,}00M \parallel Zn^{2+} \mid Zn \qquad (4.6)$$

$$p_{H_2} = 1{,}00atm$$

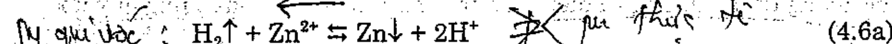
Phản ứng quy ước:



$$H_{2(k)} \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$



$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn\downarrow$$



$$H_2\uparrow + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn\downarrow + 2H^+ \qquad (4.6a)$$

Như vậy, khi nói đến thế điện cực của một cặp oxi hoá – khử nào đấy là nói đến thế tương ứng với quá trình khử:



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

Trong trường hợp hoạt độ các phần tử của cặp oxi hoá – khử nghiên cứu bằng đơn vị, nghĩa là cũng ở điều kiện chuẩn, thì sức điện động đo được của pin là sức điện động tiêu chuẩn E^0 và thế điện cực đo được cũng là thế điện cực tiêu chuẩn $E^0_{Ox/Kh}$.

2. Sức điện động của pin:

$$E_{pin} = E_{catot} - E_{anot} = E_{Ox/Kh} - E_{2H^+/H_2} \qquad (4.7)$$

Đối với pin theo sơ đồ (4.5) khi $(Cu^{2+}) = 1{,}00M$ thì

$$E^0_{pin} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{2H^+/H_2} \qquad (4.8)$$

Đối với pin (4.6) khi $(Zn^{2+}) = 1,00M$ thì

$$E^0_{pin} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{2H^+/H_2} \qquad (4.9)$$

3. Ta chỉ có thể đo được E^0_{pin} mà không thể đo được E^0 của các điện cực. Vì vậy để đánh giá $E^0_{Ox/Kh}$ phải quy ước $E^0_{2H^+/H_2} = 0,00V$ và từ (4.8) và (4.9) ta có

$$E^0_{pin} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V \quad \text{(đo được)}$$

$$E^0_{pin} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,763V \quad \text{(đo được).}$$

Như vậy, quy ước này phù hợp với định nghĩa thế điện cực bằng sức điện động của pin ghép bởi điện cực hiđro tiêu chuẩn và điện cực nghiên cứu.

4. Quy ước về dấu:

Theo quy ước của điện kĩ thuật thì:

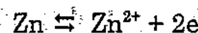
$$E_{pin} = E_+ - E_-$$

dòng điện chạy từ cực dương sang cực âm và electron chuyển động theo chiều ngược lại. Vì vậy, nếu điện cực hiđro là cực âm và điện cực bên phải là cực dương thì phản ứng tự diễn biến trong pin trùng với phản ứng quy ước.

Ví dụ, trong pin theo sơ đồ (4.5) cực Cu là (+) nên phản ứng tự diễn biến trong pin cũng là (4.5a). Ta quy ước sức điện động có dấu dương, nghĩa là:

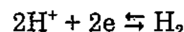
$$E^0_{pin} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V.$$

Ngược lại trong pin (4.6) điện cực hiđro là cực dương và điện cực Zn là cực âm vì vậy ở điện cực Zn xảy ra quá trình oxi hoá:



$$Zn \leftrightarrows Zn^{2+} + 2e$$

Và ở điện cực hiđro có quá trình khử:



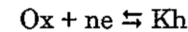
$$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2$$

và phản ứng tự diễn biến trong pin ngược chiều với phản ứng quy ước (4.6a). Ta quy ước E^0_{pin} có dấu âm nghĩa là:

$$E^0_{pin} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763V$$

Từ các quy ước trên, người ta đã tiến hành xác định thế điện cực tiêu chuẩn của các hệ oxi hoá – khử khác nhau so với điện cực hiđro tiêu chuẩn.

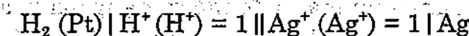
Thế điện cực tiêu chuẩn $E°$ tương ứng với phản ứng điện cực:



$$Ox + ne \leftrightarrows Kh$$

của các hệ khác nhau được cho trong các bảng thế điện cực tiêu chuẩn.

Ví dụ 4.3: Ở 25°C sức điện động của pin



$$H_2\,(Pt)\,|\,H^+\,(H^+) = 1\,||\,Ag^+\,(Ag^+) = 1\,|\,Ag$$

$$p_{H_2} = 1atm$$

có giá trị bằng 0,799V. Cực Ag là cực dương, cực H_2 (Pt) là cực âm.

Ta có:

$$E_{pin} = E^0_{pin} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{2H^+/H_2} = +0,799V$$

vậy $E^0_{Ag^+/Ag} = +0,799V.$

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động $2Ag^+ + H_2 \leftrightarrows 2H^+ + 2Ag$ (trùng với phản ứng quy ước).

Ví dụ 4.4: Cho biết pin $H_2(Pt)\ |\ H^+\ (H^+) = 1\ ||\ Fe^{2+}\ (Fe^{2+}) = 1\ |\ Fe$

$$p_{H_2} = 1atm$$

có suất điện động (sđđ) $E_{pin} = 0,440V$ (25°C)

cực Fe là cực âm, cực H_2 (Pt) là dương.

Ta có:

$$E_{pin} = E^0_{pin} = -0,440V$$

vậy $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{pin} = -0,440V$

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động $2H^+ + Fe \leftrightarrows H_2 + Fe^{2+}$ (ngược với phản ứng quy ước).

2.2. Ý nghĩa của thế điện cực

Thế điện cực được đo so với điện cực hiđro tiêu chuẩn, vì vậy có thể so sánh E^0 của các cặp oxi hoá – khử để kết luận về khả năng phản ứng của các chất oxi hoá, khử.

Khi $E^0 > 0$ có nghĩa là $E^0_{Ox/Kh} > E^0_{2H^+/H_2}$: ion H^+ oxi hoá kém hơn dạng Ox và H_2 khử mạnh hơn dạng Kh.

Nếu so sánh hai cặp oxi hoá – khử bất kì thì cặp nào có E^0 càng lớn thì dạng oxi hoá càng mạnh, dạng khử càng yếu và ngược lại khi E^0 càng bé thì dạng khử càng mạnh dạng oxi hoá càng yếu. Dĩ nhiên phản ứng sẽ xảy ra giữa dạng oxi hoá mạnh và dạng khử mạnh để tạo ra dạng oxi hoá và dạng khử yếu hơn. Điều này có nghĩa là phản ứng oxi hoá – khử xảy ra giữa dạng oxi hoá của cặp có E^0 lớn với dạng khử của cặp có E^0 bé để tạo ra các dạng liên hợp có đặc tính oxi hoá, khử kém hơn các dạng tương ứng.

Ví dụ 4.5: Trong dãy hoạt động hoá học của các kim loại, thứ tự sắp xếp các kim loại liên quan đến thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp: $M^{n+} + ne \leftrightarrows M$ như sau:

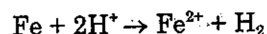
Kim loại	$E^0_{M^{n+}/M}$, V	Kim loại	$E^0_{M^{n+}/M}$, V	Kim loại	$E^0_{M^{n+}/M}$, V	Kim loại	$E^0_{M^{n+}/M}$, V
K	–2,92	Zn	–0,76	Pb	–0,13	Pt	1,20
Na	–2,71	Fe	–0,44	H	0	Au	1,50
Mg	–2,37	Ni	–0,23	Cu	0,34		
Al	–1,66	Sn	–0,14	Ag	0,80		

Hãy giải thích vì sao:

a) Fe tan được trong axit HCl; b) Cu không tan trong axit HCl;

c) Fe khử được ion Cu^{2+}; d) Ag không khử được ion Cu^{2+}.

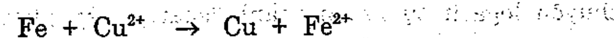
a) $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 < E^0_{2H^+/H_2}$, do đó trong 2 cặp Fe^{2+}/Fe và $2H^+/H_2$, H^+ là chất oxi hoá mạnh, Fe là chất khử mạnh do đó:



$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

b) $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V > E^0_{2H^+/H_2}$; H^+ là chất oxi hoá yếu hơn Cu^{2+}, Cu khử yếu hơn H_2, do đó Cu không thể tan trong HCl, giải phóng hiđro được.

c) $E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Cu^{2+}/Cu}$, Cu^{2+} oxi hoá mạnh, Fe khử mạnh do đó:



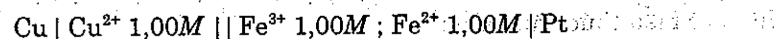
$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

d) $E^0_{Cu^{2+}/Cu} < E^0_{Ag^+/Ag}$, Cu^{2+} chất oxi hoá yếu, Ag chất khử yếu, do đó Ag không khử được Cu^{2+} thành Cu.

Ví dụ 4.6: Cho $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V$.

Hãy tính sđđ của pin và viết phản ứng xảy ra trong pin tạo thành bởi hai cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} và Cu^{2+}/Cu ở điều kiện tiêu chuẩn.

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^0_{Cu^{2+}/Cu}$, cực Cu là anot (cực –), còn cực Pt nhúng trong dung dịch Fe^{3+}, Fe^{2+} là catot (cực +). Sơ đồ pin:



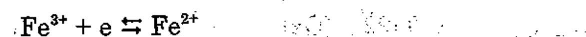
$$Cu \mid Cu^{2+}\ 1,00M \parallel Fe^{3+}\ 1,00M ; Fe^{2+}\ 1,00M \mid Pt$$

Sđđ của pin:

$$E^0_{pin} = E_{\oplus} - E_{\ominus} = 0,771 - 0,337 = 0,434V.$$

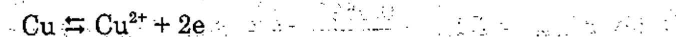
Phản ứng xảy ra trong pin:

– Ở cực dương xảy ra quá trình khử:



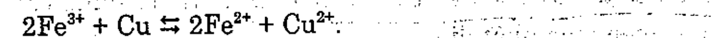
$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$$

– Ở cực âm xảy ra quá trình oxi hoá:



$$Cu \leftrightarrows Cu^{2+} + 2e$$

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



$$2Fe^{3+} + Cu \leftrightarrows 2Fe^{2+} + Cu^{2+}.$$

§3. SỰ PHỤ THUỘC THẾ THEO NỒNG ĐỘ

Thế điện cực E của các cặp phụ thuộc vào hoạt độ của các chất theo phương trình Nec (Nernst). Trong trường hợp đơn giản đối với nửa phản ứng:



$$a\text{Ox} + ne \leftrightarrows b\text{Kh}$$

ta có :

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(\text{Ox})^a}{(\text{Kh})^b} \qquad (4.10)$$

Thay $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$; $T = t°C + 273$; $F = 96.485C$ (culông) và chuyển logarit tự nhiên thành logarit thập phân ln = 2,303lg ta được phương trình tính E ở 25°C:

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,05915}{n} \lg \frac{(Ox)^a}{(Kh)^b} \qquad (4.11)$$

Thay hoạt độ bằng nồng độ cân bằng ta có:

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,05915}{n} \lg \frac{f^a_{Ox}}{f^b_{Kh}} + \frac{0,05915}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Nếu coi các giá trị hệ số hoạt độ $f_{Ox} = f_{Kh} = 1$ (trong dung dịch rất loãng) thì ta có biểu thức gần đúng:

$$E \approx E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b} \qquad (4.12)$$

Trong trường hợp f_{Ox}, f_{Kh} là giá trị hằng định ở điều kiện nghiên cứu (ví dụ ở lực ion và môi trường ion không đổi) thì:

$$E = E^{0'}_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b} \qquad (4.13)$$

Ở đây $E^{0'}_{Ox/Kh} = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{f^a_{Ox}}{f^b_{Kh}}$ được đánh giá gộp gọi là *thế tiêu chuẩn thực hay thế tiêu chuẩn điều kiện*, vì chỉ dùng cho hệ nghiên cứu trong điều kiện nhất định.

Để đơn giản, trong giáo trình này chúng tôi coi gần đúng $E^{0'} = E^0$, nghĩa là coi thừa số hệ số hoạt độ bằng đơn vị.

Ví dụ 4.7: Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch Fe^{3+} 0,010*M* và Fe^{2+} 0,10*M*, biết $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ so với NHE là 0,77*V*.

$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0,771 + 0,0592 \lg \frac{0,010}{0,10} = 0,712V$$

Ví dụ 4.8: Tính thế của điện cực platin trong dung dịch có $[Br_2]$ = 0,010*M* và $[Br^-]$ = 0,10*M*. Cho $E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,085V$.



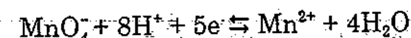
$$Br_2 + 2e \leftrightarrows 2Br^-$$

$$E = E^0_{Br_2/2Br^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2} = 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,010}{(0,10)^2}$$

Vậy $E = 1,085V$.

Chú ý rằng trong phương trình (4.10) biểu thức dưới logarit phải bao gồm cả hoạt độ của các cấu tử phản ứng khác cùng với cấu tử chính của phản ứng oxi hoá – khử. Các cấu tử phụ có thể là H^+, OH^-, các chất tạo phức phụ,v.v... Ở đây, các quy ước về hoạt độ được giữ nguyên như đã trình bày trong chương 1.

Ví dụ 4.9: Thiết lập biểu thức tính thế oxi hoá – khử đối với nửa phản ứng:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

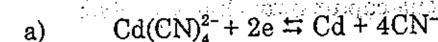
$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{(MnO_4^-)(H^+)^8}{(Mn^{2+})}$$

Khi hệ số hoạt độ các cấu tử đều bằng 1 thì

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Ví dụ 4.10: Thiết lập biểu thức tính thế oxi hoá – khử đối với các nửa phản ứng (coi (i) = [i]):

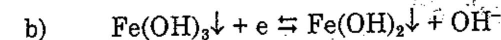
a)



$$Cd(CN)_4^{2-} + 2e \leftrightarrows Cd + 4CN^-$$

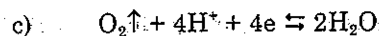
$$E = E^0_{Cd(CN)_4^{2-}/Cd} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4}$$

b)



$$Fe(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$$

$$E = E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} + 0,0592 \lg \frac{1}{[OH^-]}$$



c) $O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O$

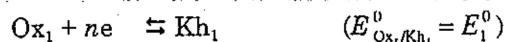
$$E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,0592}{4}\lg p_{O_2}[H^+]^4$$

Nếu $p_{O_2} = 1$ thì

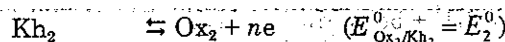
$$E = E^0_{O_2/H_2O} + 0,0592\lg[H^+].$$

§4. HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

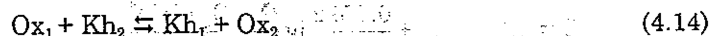
Đối với phản ứng oxi hoá – khử thuận nghịch



$$Ox_1 + ne \leftrightarrows Kh_1 \qquad (E^0_{Ox_1/Kh_1} = E^0_1)$$



$$Kh_2 \leftrightarrows Ox_2 + ne \qquad (E^0_{Ox_2/Kh_2} = E^0_2)$$



$$Ox_1 + Kh_2 \leftrightarrows Kh_1 + Ox_2 \qquad (4.14)$$

ta có biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn:

$$\Delta G^0 = -nF\,\Delta E^0 \qquad (4.15)$$

Ở đây, n là số electron trao đổi trong phản ứng (4.13)

$$\Delta E^0 = E^\circ_1 - E^\circ_2$$

E°_1 là thế điện cực tiêu chuẩn của cặp ứng với chất oxi hoá Ox_1;

E°_2 là thế điện cực tiêu chuẩn của cặp ứng với chất khử Kh_2;

F là 96.485C;

ΔG^0 là biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn.

Mặt khác, $\Delta G^0 = -RT\ln K$ (4.16)

Ở đây, R là 8,314 . $J.mol^{-1}.K^{-1}$;

T là 273 + t °C;

K là hằng số cân bằng của phản ứng (4.14).

Tổ hợp (4.15) và (4.16) ta được:

$$\lg K = \frac{1}{2,3}\frac{nF}{RT}\Delta E^\circ$$

Ở 25°C:

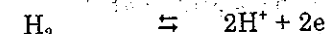
$$\lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,0592} \qquad (4.17a)$$

hoặc $$K = 10^{n\Delta E^\circ/0,0592} \qquad (4.17b)$$

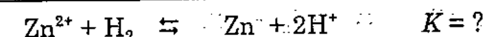
Ví dụ 4.11: Xác định hằng số cân bằng của phản ứng (4.6a)



$$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrows Zn$$



$$H_2 \leftrightarrows 2H^+ + 2e$$



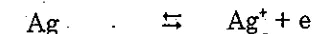
$$Zn^{2+} + H_2 \leftrightarrows Zn + 2H^+ \qquad K = ?$$

Ở đây $E^\circ_1 = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$; $E^\circ_2 = E^\circ_{2H^+/H_2} = 0,00V$; $n = 2$

$$\lg K = 2(-0,76 - 0)/0,0592 = -25,68$$

$$K = 10^{-25,68} = 2,1.10^{-26}.$$

Ví dụ 4.12: Xác định hằng số cân bằng của phản ứng khử Fe^{3+} bởi Ag.



$$Ag \leftrightarrows Ag^+ + e$$



$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$$



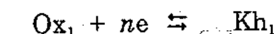
$$Fe^{3+} + Ag \leftrightarrows Fe^{2+} + Ag^+ \qquad K = ?$$

$E^\circ_1 = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^\circ_2 = E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,799V$; $n = 1$

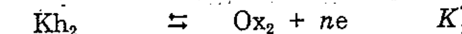
$$\lg K = (0,771 - 0,799)/\,0,0592 = -0,473$$

và $K = 0,34$.

Ta có thể tổ hợp hằng số của cân bằng (4.14) theo cách thông thường:



$$Ox_1 + ne \leftrightarrows Kh_1 \qquad K_1$$



$$Kh_2 \leftrightarrows Ox_2 + ne \qquad K'_2$$

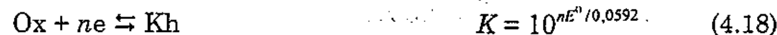


$$Ox_1 + Kh_2 \leftrightarrows Kh_1 + Ox_2 \qquad K$$

$$K = K_1 K'_2 = 10^{\frac{n(E^0_1 - E^0_2)}{0,0592}} = 10^{nE^0_1/0,0592}.10^{-nE^0_2/0,0592}$$

Như vậy $K_1 = 10^{nE^0_1/0,0592}$ và $K'_2 = K_2^{-1} = 10^{-nE^0_2/0,0592}$

Một cách tổng quát có thể viết:



$$Ox + ne \leftrightarrows Kh \qquad K = 10^{nE^0/0,0592} \qquad (4.18)$$



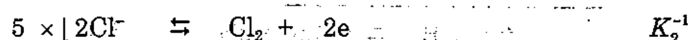
$$Kh \leftrightarrows Ox + ne \qquad K^{-1} = 10^{-nE^0/0,0592} \qquad (4.19)$$

Việc tổ hợp các cân bằng cũng theo đúng các nguyên tắc đã trình bày trong chương 1.

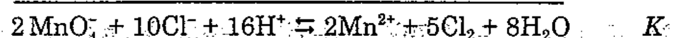
Ví dụ 4.13: Tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá ion Cl^- bằng MnO_4^-.



$$2 \times |\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad K_1$$



$$5 \times |\ 2Cl^- \leftrightarrows Cl_2 + 2e \qquad K_2^{-1}$$



$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \leftrightarrows 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \qquad K$$

$$K = (K_1)^2.(K_2^{-1})^5 = 10^{\frac{10(E_1^0 - E_2^0)}{0,0592}}$$

Ở đây, $E_1^0 = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$

$E_2^0 = E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,359V$

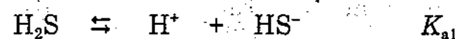
$$K = 10^{\frac{10(1,51-1,359)}{0,0592}} = 10^{25,51}$$

Ví dụ 4.14: Tính hằng số cân bằng của phản ứng khử Fe^{3+} bằng H_2S.

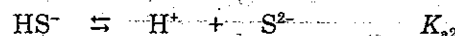
Cho $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^0_{S/S^{2-}} = -0,48V$.

Đối với H_2S: $pK_{a1} = 7,02$; $pK_{a2} = 12,9$

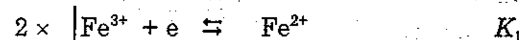
Các quá trình xảy ra:



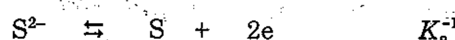
$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^- \qquad K_{a1}$$



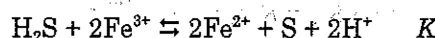
$$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2}$$



$$2 \times |\ Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad K_1$$



$$S^{2-} \leftrightarrows S + 2e \qquad K_2^{-1}$$



$$H_2S + 2Fe^{3+} \leftrightarrows 2Fe^{2+} + S + 2H^+ \qquad K$$

$$K = K_{a1}.K_{a2}.K_1^2.K_2^{-1}$$

$$= 10^{-7,02}.10^{-12,9}.10^{2(0,771+0,48)/0,0592}$$

$$K = 10^{22,3}.$$

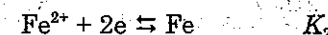
Từ hằng số cân bằng ta có thể tính E^0. Từ (4.17) ta có:

$$\Delta E^0_{Ox/Kh} = \frac{0,0592}{n}\lg K$$

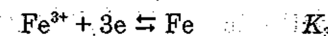
Ví dụ 4.15: Cho biết $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$.

Tính $E^0_{Fe^{3+}/Fe}$.

Ta có thể tổ hợp: $Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad K_1$



$$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrows Fe \qquad K_2$$



$$Fe^{3+} + 3e \leftrightarrows Fe \qquad K_3$$

$$K_3 = K_1K_2 = 10^{\frac{3E_3^0}{0,0592}} = 10^{\frac{E_1^0}{0,0592}}.10^{\frac{2E_2^0}{0,0592}}$$

$$\text{vậy } E_3^0 = \frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 2E^0_{Fe^{2+}/Fe}}{3} = \frac{0,771 - 2.0,44}{3} = -0,0363V$$

vậy $E^0_{Fe^{3+}/Fe} = -0,0363V$.

Nói chung, để tính E^0 của một cặp nào đó không có trong bảng tra cứu nên thực hiện theo các bước sau:

– Viết phương trình nửa phản ứng oxi hoá – khử tương ứng với cặp cần thiết lập E^0.

– Chọn các cân bằng tương ứng với trạng thái đầu và trạng thái cuối của nửa phản ứng đã viết.

– Tổ hợp các cân bằng đã chọn sau khi nhân với hệ số thích hợp (nếu cần).

– Thiết lập biểu thức tính K và sau đó lấy logarit để chuyển sang biểu thức tính E^0.

Ví dụ 4.16: Cho $E^0_{(H_2O_2,H^+)/H_2O} = 1,77V$; $E^0_{(O_2,H^+/H_2O)} = 1,23V$.

Tính $E^0_{(O_2,H^+)/H_2O_2}$.

Phương trình nửa phản ứng (O_2, H^+)/ H_2O_2 (cần tính E^o):



$$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2O_2 \qquad (1)$$

Trạng thái đầu O_2, H^+ (viết từ cặp O_2, H^+/H_2O đã cho):



$$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O \qquad (2)$$

Trạng thái cuối phải có H_2O_2, đi từ trạng thái trung gian là H_2O:

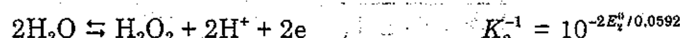


$$2H_2O \leftrightarrows H_2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad (3)$$

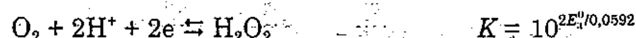
Tổ hợp (2) và (3) ta sẽ có (1):



$$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O \qquad K_1 = 10^{4E_1^0/0,0592}$$



$$2H_2O \leftrightarrows H_2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-2E_2^0/0,0592}$$



$$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2O_2 \qquad K = 10^{2E_3^0/0,0592}$$

Bởi vì $K = K_1 K_2^{-1}$; $E_1^0 = 1,23V$; $E_2^0 = 1,77V$; sau khi tổ hợp ta có:

$$E_3^0 = 2E_1^0 - E_2^0 = 2.1,23 - 1,77 = 0,69V$$

Vậy $E^0_{(O_2,H^+)/H_2O_2} = 0,69V$.

§5. ĐÁNH GIÁ ĐỊNH LƯỢNG CHIỀU HƯỚNG VÀ MỨC ĐỘ XẢY RA CỦA CÁC PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

Để đánh giá khả năng phản ứng oxi hoá – khử có thể tiến hành theo các bước:

1. So sánh thế tiêu chuẩn

Các phản ứng xảy ra càng mạnh khi hiệu thế điện cực tiêu chuẩn của hai cặp phản ứng càng lớn. Từ (4.15) ta thấy phản ứng xảy ra càng mạnh khi ΔG^0 càng âm, mà điều này xảy ra khi ΔE^0 càng lớn.

2. Đánh giá qua hằng số cân bằng

Để định lượng hơn cần tính hằng số cân bằng K. K càng lớn phản ứng xảy ra theo chiều thuận càng mạnh. Tuy vậy, cần chú ý rằng việc đánh giá so sánh các phản ứng dựa vào K chỉ có ý nghĩa đối với các phản ứng cùng loại.

3. Đánh giá thành phần cân bằng

Để đánh giá định lượng một cách chặt chẽ cần tính thành phần của hệ phản ứng sau khi đạt tới cân bằng.

Nói chung việc tính toán cân bằng trong các hệ oxi hoá – khử khá phức tạp vì:

– Các phản ứng oxi hoá – khử luôn luôn xảy ra kèm theo các quá trình phụ (phản ứng tạo phức hiđroxo của các ion kim loại, phản ứng proton hoá của các chất phản ứng là bazơ yếu hoặc phân li của các axit yếu, sự tạo phức phụ,v.v...).

– Không phải mọi quá trình oxi hoá – khử đều là thuận nghịch và chỉ xảy ra một nấc.

– Sự biến đổi của môi trường thực hiện phản ứng kèm theo sự thay đổi lớn hệ số hoạt độ của các chất phản ứng, vì vậy việc chấp nhận hoạt độ bằng nồng độ cân bằng chỉ là một cách tính rất gần đúng.

Vì các lí do nêu trên, ở đây chỉ giới hạn ở việc tính toán cân bằng đối với một số trường hợp đơn giản khi phản ứng oxi hoá – khử được coi là hoàn toàn thuận nghịch, khi có thể bỏ qua các quá trình phụ hoặc khi các quá trình này đã được khống chế (ví dụ đã biết pH, biết nồng độ chất tạo phức phụ, v.v...).

1. TÍNH THÀNH PHẦN CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ THEO ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG

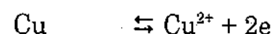
Trong trường hợp có thể bỏ qua quá trình phụ và chỉ có một cân bằng oxi hoá – khử thì có thể tính thành phần cân bằng theo ĐLTDKL theo cách đã giới thiệu trong chương 1.

Ví dụ 4.17: Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi lắc lá đồng kim loại với dung dịch Ag^+ 0,0010*M* và H^+ 0,1*M* cho đến cân bằng.

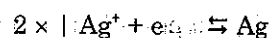
Dung dịch có môi trường axit, nên có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ag^+ và Cu^{2+}.

Vì: $E^0_{Ag^+/Ag}$ (= 0,799V) > $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ (0,337V)

nên có khả năng xảy ra phản ứng:



$$Cu \leftrightarrows Cu^{2+} + 2e$$



$$2 \times |\ Ag^+ + e \leftrightarrows Ag$$



$$2Ag^+ + Cu \leftrightarrows Cu^{2+} + 2Ag \qquad K = 10^{2\,(0,799 - 0,337)/0,0592} = 10^{+15,61}$$

K rất lớn, phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn.



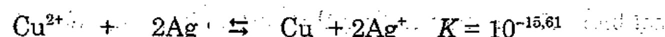
$$2Ag^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

1.10^{-3}

$-$ $\qquad 5.10^{-4}$

TPGH: Cu^{2+} $5.10^{-4}M$; Cu, Ag

Cân bằng :



$$Cu^{2+} + 2Ag \leftrightarrows Cu + 2Ag^+ \qquad K = 10^{-15,61}$$

C $\quad 5.10^{-4}$

[ ] $\quad 5.10^{-4} - x \qquad\qquad 2x$

$$\frac{(2x)^2}{5.10^{-4} - x} = 10^{-15,61}$$

$x << 5.10^{-4} \rightarrow 2x = \sqrt{5.10^{-4}.10^{-15,61}} = 10^{-9,46} << 5.10^{-4}$

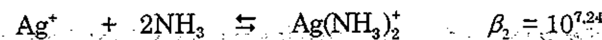
Vậy $[Ag^+] = 10^{-9,46} = 3,5.10^{-10}M$

$[Cu^{2+}] = 5,0.10^{-4}M$.

Ví dụ 4.18: Đánh giá thành phần cân bằng trong hỗn hợp gồm Ag^+ $1,0.10^{-3}M$, NH_3 1,0*M* và Cu bột.

Các quá trình xảy ra:

– Tạo phức $Ag(NH_3)_2^+$ ($C_{NH_3} >> C_{Ag^+}$)

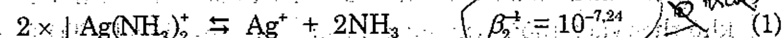


$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = 10^{7,24}$$

$1,0.10^{-3} \qquad 1,0$

$- \qquad 1,0-2,0.10^{-3} \qquad 1,0.10^{-3}$

– Khử $Ag(NH_3)_2^+$ bởi Cu:



$$2 \times |\ Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad \beta_2^{-1} = 10^{-7,24} \qquad (1)$$



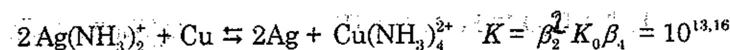
$$2Ag^+ + Cu \leftrightarrows 2Ag + Cu^{2+} \qquad K_0 = 10^{15,61} \qquad (2)$$

– Tạo phức của Cu^{2+} với NH_3 ($C_{NH_3} >> C_{Cu^{2+}}$)



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = 10^{12,03} \qquad (3)$$

Tổ hợp (1), (2) và (3):

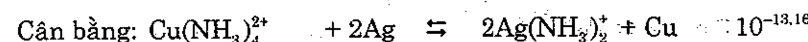


$$2Ag(NH_3)_2^+ + Cu \leftrightarrows 2Ag + Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad K = \beta_2^{-2} K_0 \beta_4 = 10^{13,16}$$

$1,0.10^{-3}$

$- \qquad\qquad 5,0.10^{-4}$

TPGH: $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $5,0.10^{-4}M$; $NH_3(1,0 - 2.10^{-3}) \approx 1,0M$



Cân bằng: $Cu(NH_3)_4^{2+} + 2Ag \leftrightarrows 2Ag(NH_3)_2^+ + Cu \qquad 10^{-13,16}$

C $\quad 5,0.10^{-4}$

[ ] $\quad (5,0.10^{-4} - x) \qquad\qquad 2x$

$$\frac{(2x)^2}{(5,0.10^{-4} - x)} = 10^{-13,16}$$

$x << 5.10^{-4} \rightarrow 2x = \sqrt{5.10^{-4}.10^{-13,16}} = 10^{-8,23} << 5.10^{-4}$

Vậy $[Ag(NH_3)_2^+] = 2x = 10^{-8,23} = 5,9.10^{-9}M$

$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 5,0.10^{-4}M$.

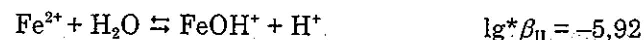
Mặc dầu Ag^+ tồn tại dưới dạng phức $Ag(NH_3)_2^+$ nhưng vẫn bị Cu khử hoàn toàn.

2. ĐÁNH GIÁ CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ DỰA VÀO HẰNG SỐ CÂN BẰNG ĐIỀU KIỆN

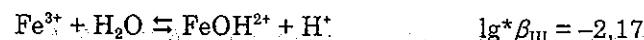
★ Trong trường hợp đơn giản khi cân bằng oxi hoá – khử được thực hiện ở những điều kiện xác định (pH, chất tạo phức phụ...) thì có thể tính thế oxi hoá – khử điều kiện (thế thực) và sau đó tổ hợp cân bằng oxi hoá – khử theo cách thông thường rồi tính cân bằng theo ĐLTDKL giống như ở trang 33 – 35.

Ví dụ 4.19: Đánh giá khả năng oxi hóa Fe^{2+} bằng $KMnO_4$ ở pH = 2,0.

Cho $C_{Fe^{2+}} = 0,10M$; $C_{KMnO_4} = 0,10M$.



$$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^+ + H^+ \qquad \lg{}^*\beta_{II} = -5,92$$



$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+ \qquad \lg{}^*\beta_{III} = -2,17$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V;\ E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$$

Cần đánh giá thế điều kiện E' ở pH = 2,0

Đối với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} :



$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad (1)$$

$$E = E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]'}{[Fe^{2+}]'} \qquad (2)$$

ở đây: $[Fe^{3+}]' = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] = [Fe^{3+}]\,(1 + {}^*\beta_{III}h^{-1})$ (3)

$[Fe^{2+}]' = [Fe^{2+}] + [FeOH^+] = [Fe^{2+}]\,(1 + {}^*\beta_{II}h^{-1})$ (4)

Tổ hợp (2), (3), (4) với phương trình Nec áp dụng cho (1):

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (5)$$

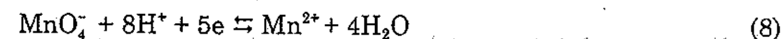
Ta có: $E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,0592.\lg\dfrac{1 + {}^*\beta_{III}h^{-1}}{1 + {}^*\beta_{II}h^{-1}}$ (6)

Hoặc: $E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,0592.\lg\dfrac{h + {}^*\beta_{III}}{h + {}^*\beta_{II}}$ (7)

Thay $h = (H^+) = 1,0.10^{-2}$; ${}^*\beta_{III} = 10^{-2,17}$; ${}^*\beta_{II} = 10^{-5,92}$ ta rút ra:

$$E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 - 0,0592.\lg\frac{10^{-2} + 10^{-2,17}}{10^{-2} + 10^{-5,92}} = 0,758V$$

Đối với cặp MnO_4^-/Mn^{2+}:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (8)$$

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}[H^+]^8 \qquad (9)$$

Hoặc $E = E'_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \dfrac{0,0592}{5}\lg\dfrac{[MnO_4^-]'}{[Mn^{2+}]'}$ (10)

Ở đây $[MnO_4^-]' = [MnO_4^-]$; (11)

$[Mn^{2+}]' = [Mn^{2+}]\,(1 + {}^*\beta h^{-1}) = [Mn^{2+}]\,(1 + 10^{-10,6}.10^2) = [Mn^{2+}]$ (12)

Tổ hợp (9); (10); (11); (12) ta có:

$$E'_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592.8}{5}\lg[H^+]$$

$$= 1,51 + \frac{0,0592.8}{5}(-2) = 1,321V$$

Cuối cùng ta có phản ứng oxi hoá – khử điều kiện (pH = 2)

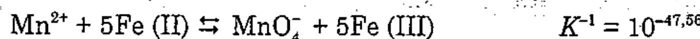


$$MnO_4^- + 5Fe(II) \leftrightarrows Mn^{2+} + 5Fe(III) \qquad K' \qquad (13)$$

Ở đây $K' = 10^{\frac{n\Delta E^{0'}}{0,0592}} = 10^{\frac{5(1,321 - 0,758)}{0,0592}} = 10^{47,56}$

Ta có thể đánh giá gần đúng thành phần cân bằng theo (13).

Vì K' rất lớn nên việc xác định TPGH cho ta: MnO_4^- 0,080M; Mn^{2+} 0,020M và Fe (III) 0,10M. Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng:



$$Mn^{2+} + 5Fe(II) \leftrightarrows MnO_4^- + 5Fe(III) \qquad K^{-1} = 10^{-47,56}$$

sẽ cho ta thành phần cân bằng:

$[Fe^{2+}]' = 2,3.10^{-11} \rightarrow [Fe^{2+}] = 2,3.10^{-11}/(1 + 10^{-3,92}) \approx 2,3.10^{-11}M$

$[Fe^{3+}]' = 0,1 \rightarrow [Fe^{3+}] = 0,1/(1+10^{-0,17}) = 6,0.10^{-2}M$

$[FeOH^{2+}] = 4,0.10^{-2}M$

$[MnO_4^-] = 0,080M$; $[Mn^{2+}] = 0,020M$

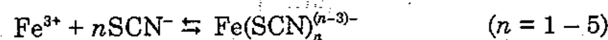
Vậy Fe^{2+} bị oxi hoá hoàn toàn bởi MnO_4^- ở pH = 2.

Ví dụ 4.20: Đánh giá khả năng oxi hoá I^- bởi Fe^{3+} khi có mặt của SCN^-.

Cho $C_{I^-} = 1,0M$; $C_{Fe^{3+}} = 1,0.10^{-3}M$; $C_{SCN^-} = 1,0M$; pH = 0;

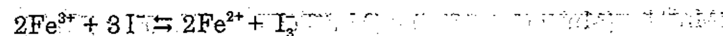
$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,535V$.

Các quá trình xảy ra:



$Fe^{3+} + nSCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_n^{(n-3)-}$ $(n = 1 - 5)$

$\lg\beta_1 = 3,03$; $\lg\beta_2 = 4,97$; $\lg\beta_3 = 6,37$; $\lg\beta_4 = 7,17$; $\lg\beta_5 = 7,19$



$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$

pH = 0 nên có thể bỏ qua sự tạo thành các phức hiđroxo của Fe^{3+} và Fe^{2+}.

Tính thế điều kiện:

Đối với Fe^{3+}/Fe^{2+}: Fe (III) + e ⇆ Fe (II)

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

$$E = E'_{Fe(III)/Fe(II)} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]'}{[Fe^{2+}]'} \quad (2)$$

ở đây, $[Fe^{3+}]' = [Fe^{3+}] + \sum_{n=1}^{5}[Fe(SCN)_n]$ (3)

$[Fe^{3+}]' = [Fe^{3+}](1 + \beta_1[SCN^-] + \beta_2[SCN^-]^2 + \beta_3[SCN^-]^3 + \beta_4[SCN^-]^4 + \beta_5[SCN^-]^5)$ (4)

$[Fe^{2+}]' = [Fe^{2+}]$ (5)

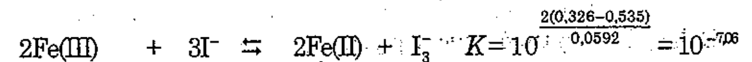
Coi $[SCN^-] \approx C_{SCN^-}$ (Vì $C_{SCN^-} >> C_{Fe^{3+}}$) và tổ hợp (1) – (5) ta rút ra:

$E'_{Fe(III)/Fe(II)} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,0592.\lg(1 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5)$

$= 0,771 - 0,445 = 0,326V$

Đối với cặp $I_3^-/3I^-$; $E'_{I_3^-/3I^-} = E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,535V$

Phản ứng:



$2Fe(III) + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(II) + I_3^-$ $K = 10^{\frac{2(0,326-0,535)}{0,0592}} = 10^{-7,06}$

C	$1,0.10^{-3}$	1,0		
[ ]	$1,0.10^{-3} - 2x$	$1,0 - 3x$	$2x$	x

$$\frac{x(2x)^2}{(1,0.10^{-3} - 2x)^2(1,0 - 3x)^3} = 10^{-7,06} \quad (6)$$

Với $2x << 1,0.10^{-3}$ ta rút ra:

$x = 2,8.10^{-5}M$

$[I_3^-] = x = 2,8.10^{-5}$

$[Fe(II)] = [Fe^{2+}] = 2x = 5,6.10^{-5}M$; $[Fe(III)] = 9,4.10^{-4}M$.

$$[Fe^{3+}] = \frac{9,4.10^{-4}}{1 + \sum_{n=1}^{5}\beta_n} = \frac{9,4.10^{-4}}{3,27.10^7} = 2,9.10^{-11}M.$$

$[FeSCN^{2+}] = 3,1.10^{-8}M$; $[Fe(SCN)_2^+] = 2,7.10^{-6}M$.

$[Fe(SCN)_3] = 6,8.10^{-5}M$; $[Fe(SCN)_4^-] = 4,3.10^{-4}M$;

$[Fe(SCN)_5^{2-}] = 4,5.10^{-4}M$.

Thực tế % Fe (III) bị khử $= \frac{5,6.10^{-5}}{10^{-3}}.10^2 = 5,6\%$.

§6. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ

Các yếu tố làm biến đổi hoạt độ của các dạng oxi hoá – khử sẽ làm thay đổi thế oxi hoá – khử của các cặp và do đó ảnh hưởng đến cân bằng oxi hoá – khử. Các yếu tố quan trọng bao gồm: a) sự biến đổi pH; b) sự có mặt các chất tạo phức và c) sự tạo thành các hợp chất ít tan.

1. ẢNH HƯỞNG CỦA pH TỚI THẾ OXI HOÁ – KHỬ

1.1. Các phản ứng oxi hoá – khử có ion H^+ hoặc ion OH^- trực tiếp tham gia phản ứng.

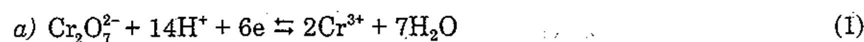
Ở đây, thế phụ thuộc trực tiếp pH.

Ví dụ 4.21: Thiết lập sự phụ thuộc thế –pH đối với các hệ oxi hoá – khử sau:

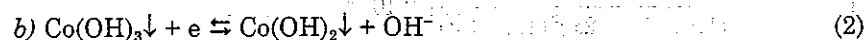
a) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (1)

b) $Co(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Co(OH)_2\downarrow + OH^-$ (2)

a) Từ cân bằng (1) ta có:



$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{3+})^2}(H^+)^{14} \quad (3)$$

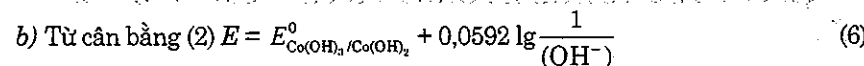


$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6}\lg(H^+)^{14} + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{3+})^2} \quad (4)$$

$$E = E' + \frac{0,0592}{6}\lg(Cr_2O_7^{2-})/(Cr^{3+})^2$$

$$E' = E^0 + \frac{0,0592}{6}\lg(H^+)^{14} = E^0 - 0,138\,pH \quad (5)$$

E' là thế điều kiện phụ thuộc pH, pH càng giảm (môi trường axit) thì E' càng tăng, tính oxi hoá của $Cr_2O_7^{2-}$ càng mạnh. Ở pH = 0, $[H^+] = 1$ thì $E' = E^0 = 1,33V$; ở pH = 1 thì $E' = 1,29V$, và ở pH = 7 thì $E' = 0,364V$. Như vậy ở pH = 1, $Cr_2O_7^{2-}$ còn oxi hoá được Br^- ($E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,07V$) nhưng ở pH = 7 thì $Cr_2O_7^{2-}$ không oxi hoá được ngay cả I^- ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,6197V$).



b) Từ cân bằng (2) $E = E^0_{Co(OH)_3/Co(OH)_2} + 0,0592\lg\frac{1}{(OH^-)}$ (6)

Thay $(OH^-) = \frac{K_w}{(H^+)}$ vào (6) ta rút ra:

$$E = E^0 - 0,0592\lg K_w - 0,0592pH \quad (7)$$

Với $E^0 = 0,17V$, $K_w = 10^{-14}$ ta rút ra:

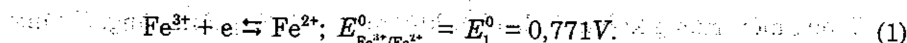
$$E = 1,00V - 0,0592pH$$

pH càng tăng thì E càng giảm nghĩa là tính oxi hoá của $Co(OH)_3$ giảm, tính khử của $Co(OH)_2$ tăng. Ở pH = 10, $E = 0,41V$, ở pH = 14, $E = 0,17V$.

1.2. Các phản ứng oxi hoá – khử không có ion H^+ hoặc ion OH^- trực tiếp tham gia phản ứng

Ở đây, pH ảnh hưởng gián tiếp đến cân bằng oxi hoá – khử do sự tạo phức hiđroxo của các ion kim loại hoặc sự phân li hoặc proton hoá của các chất oxi hoá – khử là axit hoặc bazơ yếu.

Ví dụ 4.22: Xét ảnh hưởng của pH tới tính oxi hoá – khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:

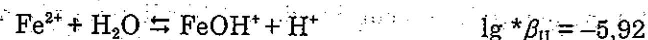


$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_1 = 0,771V$. (1)

Trong nửa phản ứng (1) không có ion H^+ trực tiếp tham gia phản ứng. Vì vậy trong môi trường axit (pH < 2) thế không phụ thuộc pH; ở pH cao hơn (pH > 2) thì ion Fe^{3+} và Fe^{2+} tạo phức hiđroxo.

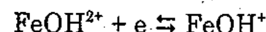


$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\quad \lg {}^*\beta_{III} = -2,17$ (2)



$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^+ + H^+$ $\quad \lg {}^*\beta_{II} = -5,92$

Vì $\lg\beta_{III} > \lg\beta_{II}$ nên khi pH tăng, nồng độ ion Fe^{3+} giảm nhiều hơn nồng độ Fe^{2+}, do đó thế oxi hoá của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} giảm và Fe^{3+} sẽ kém oxi hoá, Fe^{2+} khử mạnh hơn. Đến một pH nào đó thì Fe^{3+} và Fe^{2+} chuyển hoàn toàn thành các phức hiđroxo $FeOH^{2+}$ và $FeOH^+$, ta có một hệ oxi hoá – khử mới:

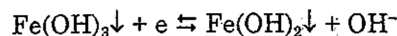


$FeOH^{2+} + e \leftrightarrows FeOH^+$

$$E = E^0_2 + 0,0592\lg\frac{[FeOH^{2+}]}{[FeOH^+]}$$

Với $E^0_2 = E^0_1 - 0,0592\lg\frac{{}^*\beta_{III}}{{}^*\beta_{II}} = 0,771 - 0,0592\lg\frac{10^{-2,17}}{10^{-5,92}} = 0,55V$

Như vậy, khi pH tăng thì E giảm, nghĩa là tính khử của Fe(II) tăng, tính oxi hoá của Fe(III) giảm. Khi pH tăng nữa thì sẽ xuất hiện cặp oxi hoá – khử mới:



$$Fe(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$$

Và thế phụ thuộc trực tiếp vào pH:

$$E = E_3^0 - 0{,}0592 \lg [OH^-]$$

Ở đây, $E_3^0 = E_1^0 + 0{,}0592 \lg \dfrac{K_{S(Fe(OH)_3)}}{K_{S(Fe(OH)_2)}} = 0{,}771 + 0{,}0592 \lg \dfrac{10^{-37,5}}{10^{-15,1}} = -0{,}56V.$

Ở pH = 14, $E = E_3^0 = -0{,}56V$. $Fe(OH)_2$ có tính khử mạnh.

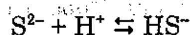
Ví dụ 4.23: Xét ảnh hưởng của pH tới tính oxi hoá – khử của cặp S/S^{2-}.



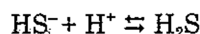
$$S + 2e \leftrightarrows S^{2-}$$

$$E = E^0_{S/S^{2-}} + \frac{0{,}0592}{2}\lg\frac{1}{[S^{2-}]} \quad (E^0_{S/S^{2-}} = E_1^0 = -0{,}48V)$$

Trong môi trường kiềm, S^{2-} là chất khử mạnh vì $[S^{2-}]$ càng tăng, E càng giảm, trong môi trường trung tính hoặc axit yếu thì nồng độ ion S^{2-} giảm do sự proton hoá của ion S^{2-}.

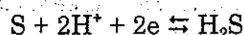


$$S^{2-} + H^+ \leftrightarrows HS^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{12,9}$$



$$HS^- + H^+ \leftrightarrows H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02}$$

Vì vậy E tăng lên, tính khử của S^{2-} giảm. Khi pH giảm đến một giá trị nào đó (pH < 5) thì S^{2-} bị proton hoá hoàn toàn và ta có một hệ oxi hoá – khử mới:



$$S + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2S \qquad E^0_{S/H_2S} = E_2^0 = 0{,}14V.$$

Ở đây $E = E_2^0 + \dfrac{0{,}0592}{2}\lg\dfrac{1}{[H_2S]} - 0{,}0592$ pH.

và thế phụ thuộc trực tiếp vào pH.

1.3. Sự phụ thuộc chiều hướng phản ứng oxi hoá – khử theo pH

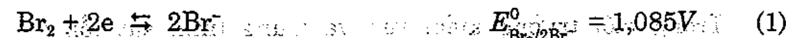
Như đã nói ở trên, pH thay đổi kéo theo sự thay đổi thế oxi hoá – khử, do đó chiều phản ứng có thể bị thay đổi.

Ví dụ 4.24: Xét khả năng phản ứng của Cl^-, Br^- với $KMnO_4$

a) Ở pH = 0;

b) Trong dung dịch axit axetic 1,00M.

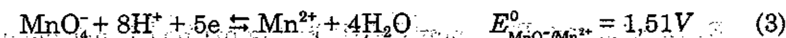
Các cặp oxi hoá – khử:



$$Br_2 + 2e \leftrightarrows 2Br^- \qquad E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}085V \qquad (1)$$



$$Cl_2 + 2e \leftrightarrows 2Cl^- \qquad E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}359V \qquad (2)$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51V \qquad (3)$$

Từ (1) và (2) ta thấy thế của các cặp không phụ thuộc pH (trong môi trường axit), tuy vậy thế của cặp MnO_4^-/Mn^{2+} lại phụ thuộc pH:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{0{,}0592}{5}\lg[H^+]^8$$

Hay $\quad E = E^0 + 0{,}095pH + \dfrac{0{,}0592}{5}\lg\dfrac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \qquad (4)$

a) Ở pH = 0

Ở điều kiện tiêu chuẩn $E = E^0 = 1{,}51V > E^0_{Cl_2/2Cl^-} > E^0_{Br_2/2Br^-}$. Vì vậy trước hết MnO_4^- oxi hoá Br^- thành Br_2 và sau đó Cl^- thành Cl_2.

b) Trong dung dịch CH_3COOH 1,00M



$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

C	1,00		
[ ]	$1{,}00 - x$	x	x

$$[H^+] = x = \sqrt{K_a} = 10^{-2,38} \rightarrow pH = 2{,}38$$

Từ (4) ta rút ra

$$E = E^0 - 0{,}095\ pH = 1{,}51 - 0{,}095.2{,}38 = 1{,}28V$$

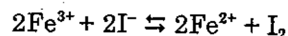
Bởi vì $E^0_{Br_2/2Br^-} < E < E^0_{Cl_2/2Cl^-}$, nên trong dung dịch CH_3COOH 1M MnO_4^- chỉ oxi hoá được Br^- thành Br_2 mà không oxi hoá được Cl^- thành Cl_2.

Ví dụ 4.25: Xét khả năng phản ứng của Fe^{3+} với I^- phụ thuộc vào pH.

Ở pH < 2

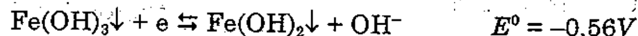
$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771 > E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}6197V.$$

vì vậy, Fe^{3+} oxi hoá được I^- thành I_2



$$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrows 2Fe^{2+} + I_2$$

Trong môi trường kiềm yếu và trung tính, sắt tồn tại dưới dạng $Fe(OH)_3$ và $Fe(OH)_2$:

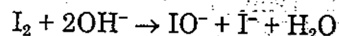


$$Fe(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Fe(OH)_2\downarrow + OH^- \qquad E^0 = -0,56V$$

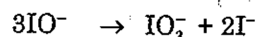
$E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} << E^0_{I_2/2I^-}$ nên Fe(III) không oxi hoá I^- mà ngược lại I_2 oxi hoá $Fe(OH)_2$.

– Trong môi trường kiềm, một phần iot chuyển thành IO^-. Tuy vậy $E^0_{IO^-/I^-} = 0,48V > E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}$ nên IO^- vẫn oxi hoá được $Fe(OH)_2$.

– Trong môi trường kiềm mạnh, I_2 tự oxi hoá – khử (bắt đầu ở pH = 9,5 và hoàn toàn ở pH = 11)



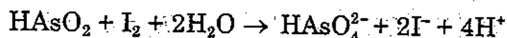
$$I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$$



$$3IO^- \rightarrow IO_3^- + 2I^-$$

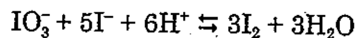
Tuy vậy trong môi trường kiềm, IO_3^- không thể hiện tính oxi hoá.

Trong nhiều trường hợp *phản ứng oxi hoá – khử xảy ra kèm theo sự thay đổi pH*, ví dụ, phản ứng giữa axit asenơ $HAsO_2$ với I_2 xảy ra trong môi trường kiềm yếu làm tăng độ axit của dung dịch:



$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$$

Phản ứng giữa KIO_3 và KI kéo theo sự giảm độ axit của dung dịch:

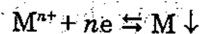


$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \leftrightarrows 3I_2 + 3H_2O$$

2. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ TẠO PHỨC ĐẾN THẾ OXI HOÁ – KHỬ

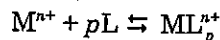
Sự tạo phức với các dạng oxi hoá, khử làm thay đổi hoạt độ của chúng là yếu tố quan trọng làm thay đổi thế oxi hoá – khử. Thông thường sự tạo phức với một phối tử xảy ra khác nhau với các dạng oxi hoá và dạng khử.

Chẳng hạn, trong hệ ion kim loại – kim loại:



$$M^{n+} + ne \leftrightarrows M\downarrow$$

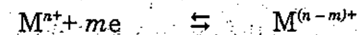
thì sự tạo phức chỉ xảy ra giữa dạng oxi hoá, M^{n+} với phối tử L:



$$M^{n+} + pL \leftrightarrows ML_p^{n+}$$

Do đó khi có mặt chất tạo phức L thì nồng độ M^{n+} giảm và thế oxi hoá – khử giảm.

Đối với hệ:

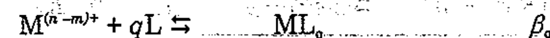


$$M^{n+} + me \leftrightarrows M^{(n-m)+}$$

Cả M^{n+} và $M^{(n-m)+}$ cùng có khả năng tạo phức với phối tử L, ví dụ:



$$M^{n+} + pL \leftrightarrows ML_p \qquad \beta_p$$



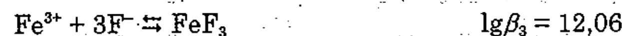
$$M^{(n-m)+} + qL \leftrightarrows ML_q \qquad \beta_q$$

Nồng độ cả hai dạng oxi hoá, khử đều giảm khi có mặt phối tử L. Tuy vậy, trong nhiều trường hợp $\beta_p > \beta_q$ nghĩa là phức của phối tử với dạng oxi hoá bền hơn phức với dạng khử nên nồng độ của M^{n+} giảm nhiều hơn nồng độ của $M^{(n-m)+}$ và do đó E giảm khi có mặt của chất tạo phức.

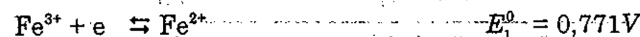
Ví dụ 4.26: Đánh giá khả năng oxi hoá của Fe^{3+} đối với I^- khi có mặt của F^- ($C_{F^-} >> C_{Fe^{3+}}$).

Ion F^- tạo phức với Fe^{3+}

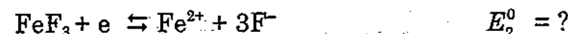
Giả sử ở đây chỉ tạo thành một phức chất (FeF_3)



$$Fe^{3+} + 3F^- \leftrightarrows FeF_3 \qquad \lg\beta_3 = 12,06$$

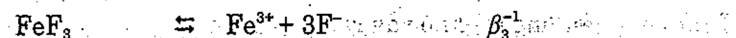


$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad E_1^0 = 0,771V$$

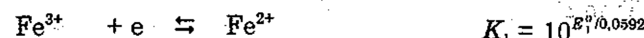


$$FeF_3 + e \leftrightarrows Fe^{2+} + 3F^- \qquad E_2^0 = ?$$

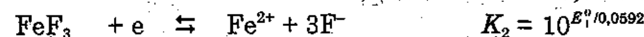
Để đánh giá $E^0_{FeF_3/Fe^{2+}}$ có thể lập luận như sau: trong dung dịch do $C_{F^-} >> C_{Fe^{3+}}$ nên Fe^{3+} tồn tại chủ yếu dưới dạng FeF_3, do đó các quá trình xảy ra sẽ là:



$$FeF_3 \leftrightarrows Fe^{3+} + 3F^- \qquad \beta_3^{-1}$$



$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad K_1 = 10^{E_1^0/0,0592}$$



$$FeF_3 + e \leftrightarrows Fe^{2+} + 3F^- \qquad K_2 = 10^{E_2^0/0,0592}$$

$$K_2 = K_1\beta_3^{-1} = 10^{E_1^0/0,0592}\beta_3^{-1} = 10^{E_2^0/0,0592} \qquad (1)$$

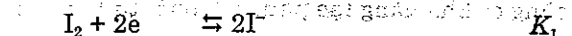
Tổ hợp (1) sau khi lấy logarit của 2 vế ta có:

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,0592\lg\beta_3^{-1} \qquad (2)$$

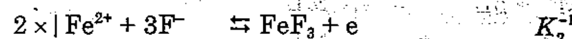
$$E_2^0 = 0{,}771 + 0{,}0592\lg 10^{-12{,}06} = 0{,}771 - 0{,}0592.12{,}06$$

$$= 0{,}057V$$

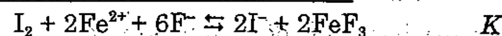
$E_2^0 = E^0_{FeF_3/Fe^{2+}} = 0{,}057V << E^0_{I_2/2I^-}$ (0,54V) vì vậy FeF_3 không có khả năng oxi hoá I^- thành I_2, ngược lại I_2 có thể oxi hoá Fe^{2+} khi có mặt của F^-



$$I_2 + 2e \leftrightarrows 2I^- \qquad K_1$$



$$2\times|\ Fe^{2+} + 3F^- \leftrightarrows FeF_3 + e \qquad K_2^{-1}$$



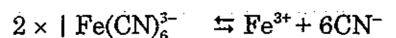
$$I_2 + 2Fe^{2+} + 6F^- \leftrightarrows 2I^- + 2FeF_3 \qquad K$$

$$K = K_1 K_2^{-2} = 10^{\frac{2(0{,}6197 - 0{,}057)}{0{,}0592}} = 10^{19}$$

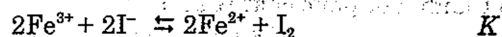
Phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn.

Ví dụ 4.27: Đánh giá khả năng oxi hoá I^- bởi $Fe(CN)_6^{3-}$.

Cách 1: Tính hằng số cân bằng



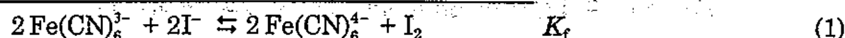
$$2\times|\ Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^- \qquad \beta_{III}^{-1} = (10^{42})^{-1}$$



$$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrows 2Fe^{2+} + I_2 \qquad K$$



$$2\times|\ Fe^{2+} + 6CN^- \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-} \qquad \beta_{II} = 10^{35}$$



$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- \leftrightarrows 2Fe(CN)_6^{4-} + I_2 \qquad K_f \qquad (1)$$

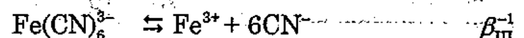
$$K_f = K\left(\frac{\beta_{II}}{\beta_{III}}\right)^2 = 10^{\frac{2(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}0592}}\left(\frac{10^{35}}{10^{42}}\right)^2$$

Thay $E_1^0 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771V$; $E_2^0 = E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}6197V$ ta tìm được

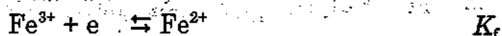
$$K_f = 10^{5{,}11}.10^{-14} = 10^{-8{,}9}$$

K rất bé, phản ứng (1) khó xảy ra.

Cách 2: Tính E^0



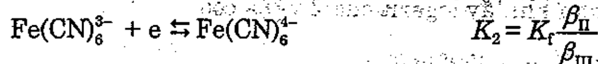
$$Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^- \qquad \beta_{III}^{-1}$$



$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad K_f$$



$$Fe^{2+} + 6CN^- \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-} \qquad \beta_{II} = 10^{35}$$



$$Fe(CN)_6^{3-} + e \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-} \qquad K_2 = K_f\frac{\beta_{II}}{\beta_{III}}$$

$$K_2 = 10^{E_2^0/0{,}0592} = 10^{E_1^0/0{,}0592}.\frac{\beta_{II}}{\beta_{III}}$$

$$E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = E_2^0 = E_1^0 + 0{,}0592\lg\frac{\beta_{II}}{\beta_{III}} = 0{,}771 + 0{,}0592\lg\frac{10^{35}}{10^{42}}$$

$$= 0{,}357V$$

Bởi vì $E_2^0 << E^0_{I_2/2I}$ nên $Fe(CN)_6^{3-}$ không oxi hoá được I^- thành I_2.

3. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ TẠO THÀNH HỢP CHẤT ÍT TAN

Sự chuyển một trong hai dạng oxi hoá hoặc khử thành hợp chất ít tan với một thuốc thử phụ làm giảm nồng độ của cấu tử đó, vì vậy thế oxi hoá – khử thay đổi, do đó chiều phản ứng cũng bị thay đổi.

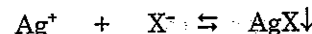
Ví dụ 4.28:

Đánh giá khả năng oxi hoá – khử của cặp Ag^+/Ag khi có mặt của ion X^- ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$).



$$Ag^+ + e \leftrightarrows Ag\downarrow \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799V$$

Khi có mặt X^-:



$$Ag^+ + X^- \leftrightarrows AgX\downarrow$$

Nồng độ Ag^+ giảm, do đó thế oxi hoá – khử

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg[Ag^+] \qquad (1)$$

giảm và tính oxi hoá của Ag^+ giảm, tính khử của Ag tăng. Thực tế khi có mặt của X^- thì trong hệ xuất hiện cặp oxi hoá – khử AgX/Ag:



$$AgX + e \leftrightarrows Ag + X^-$$

$$E = E^0_{AgX/Ag} + 0{,}0592\lg\frac{1}{[X^-]} \qquad (2)$$

Tổ hợp (1) và (2) ta có:

$$E^0_{AgX/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg[Ag^+][X^-] = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg K_{S(AgX)} \qquad (3)$$

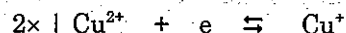
Thay giá trị của $E^0_{Ag^+/Ag}$ và $K_{s(AgX)}$, với AgCl $K_s = 10^{-10}$, ta được:

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592\ \lg K_{s(AgCl)} = 0,799 + 0,0592\ \lg 10^{-10} = 0,207V.$$

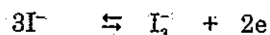
$E^0_{AgCl/Ag} << E^0_{Ag^+/Ag}$, rõ ràng tính khử của Ag tăng lên, tính oxi hoá của Ag^+ giảm. Mặt khác theo phương trình (2), E phụ thuộc nồng độ của X^-, nồng độ X^- càng lớn thì E càng giảm.

Ví dụ 4.29: Đánh giá khả năng phản ứng giữa Cu^{2+} và I^-. Cho $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153V$; $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,5355V$; $K_{sCuI} = 10^{-12}$.

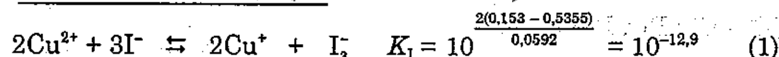
Bởi vì $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} < E^0_{I_3^-/3I^-}$ vì vậy Cu^{2+} không thể oxi hoá I^- thành I_2, hay nói cách khác, phản ứng



$$2\times \mid Cu^{2+} + e \leftrightarrows Cu^+$$



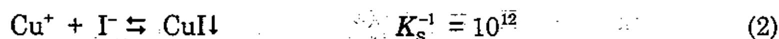
$$3I^- \leftrightarrows I_3^- + 2e$$



$$2Cu^{2+} + 3I^- \leftrightarrows 2Cu^+ + I_3^- \qquad K_I = 10^{\frac{2(0,153-0,5355)}{0,0592}} = 10^{-12,9} \qquad (1)$$

không xảy ra theo chiều thuận.

Tuy vậy do Cu^+ tạo kết tủa với I^-



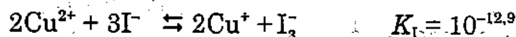
$$Cu^+ + I^- \leftrightarrows CuI\downarrow \qquad K_S^{-1} = 10^{12} \qquad (2)$$

nên nồng độ Cu^+ giảm mạnh dẫn tới sự tăng mạnh thế của cặp Cu^{2+}/Cu^+

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0,0592\ \lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

Vì vậy $E > E^0_{I_3^-/3I^-}$ và phản ứng (1) sẽ xảy ra dễ dàng theo chiều thuận.

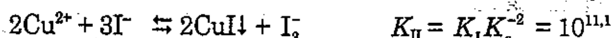
Nếu tổ hợp cân bằng (2) và (1) ta có:



$$2Cu^{2+} + 3I^- \leftrightarrows 2Cu^+ + I_3^- \qquad K_I = 10^{-12,9}$$



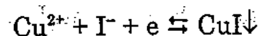
$$2\times \mid I^- + Cu^+ \leftrightarrows CuI\downarrow \qquad K_S^{-1} = 10^{12}$$



$$2Cu^{2+} + 3I^- \leftrightarrows 2CuI\downarrow + I_3^- \qquad K_{II} = K_I K_s^{-2} = 10^{11,1}$$

K_{II} khá lớn, phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Nếu tính E^0 đối với cặp



$$Cu^{2+} + I^- + e \leftrightarrows CuI\downarrow$$

thì ta thấy $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0,0592\ \lg K_s = 0,86V$.

$E^0_{Cu^{2+}/CuI} > E^0_{I_3^-/3I^-}$, vậy Cu^{2+} oxi hoá I^- dễ dàng tạo ra I_3^- và CuI.

§7. MỘT SỐ HỆ OXI HOÁ – KHỬ THƯỜNG GẶP

Trong thực tế chúng ta thường gặp một số hệ oxi hoá – khử quan trọng sau đây:

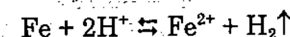
1. SẮT

1.1. Hệ Fe (II)/Fe



$$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrows Fe \qquad E^0 = -0,44V.$$

Fe là chất khử mạnh, dễ bị oxi hoá, nhất là khi có axit loãng. Sắt tan trong các axit:

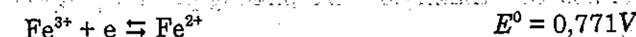


$$Fe + 2H^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

Sắt dễ bị oxi hoá bởi oxi khi có mặt của nước. Fe đẩy được nhiều kim loại ra khỏi muối của chúng như Ag, Cu, Pb v.v...

Trong môi trường kiềm rất mạnh, sắt bị khử nhanh khi đun nóng, rất chậm khi nguội, tạo ra hiđro và Fe_3O_4 hoặc $(FeO_2)_2Fe$ màu đen.

1.2. Hệ Fe (III)/Fe (II)



$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = 0,771V.$$

Thế phụ thuộc pH (xem ví dụ 4.21).

Trong môi trường axit, Fe^{3+} oxi hoá được nhiều chất khử (có $E^0 < 0,771V$) và Fe^{2+} khử được nhiều chất oxi hoá (có $E^0 > 0,771V$).

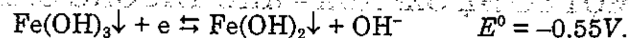
Tính oxi hoá của Fe^{3+}

Fe^{3+} oxi hoá được Sn^{2+} thành Sn^{4+}; H_2S thành S; I^- thành I_2; SO_2 thành SO_4^{2-}; $S_2O_3^{2-}$ thành $S_4O_6^{2-}$.

Tính khử của Fe^{2+}

Trong môi trường axit, Fe^{2+} khử được MnO_4^- thành Mn^{2+}; $Cr_2O_7^{2-}$ thành Cr^{3+}; NO_3^- mới đầu thành HNO_2 và sau đó khử tiếp HNO_2 thành NO.

Trong môi trường kiềm ta có hệ oxi hoá – khử:



$$Fe(OH)_3\downarrow + e \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow + OH^- \qquad E^0 = -0,55V.$$

Vì vậy trong môi trường kiềm yếu hoặc trung tính không còn tính oxi hoá của Fe (III), ngược lại Fe (II) trở nên khử mạnh; $Fe(OH)_2$ khử I_2 thành I^-; NO_3^- thành NH_4^+, khử các ion kim loại thành kim loại tương ứng (bạc, bitmut, thuỷ ngân, v.v...). $Fe(OH)_2$ bị oxi hoá dễ dàng trong khí quyển và chuyển thành màu xanh rêu, sau đó đen (hiđroxit sắt II, III); rồi đỏ nâu của $Fe(OH)_3$.

2. COBAN

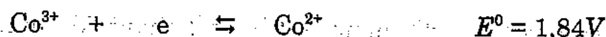
2.1. Hệ Co (II)/Co



$$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co \qquad E^0 = -0,28V$$

Co là chất khử trong môi trường axit, dễ tan trong HCl loãng.

2.2. Hệ Co (III)/Co (II)

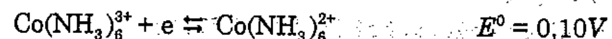


$$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+} \qquad E^0 = 1,84V$$

Co^{3+} có tính oxi hoá mạnh: Các muối Co(III) không bền, dị li chậm thành Co^{2+} và CoO_2, CoO_2 phản ứng nhanh với nước cho Co^{2+} và O_2.

Rất khó oxi hoá Co^{2+} thành Co^{3+} (trừ phương pháp điện phân hoặc khi có sự tạo phức).

Co^{3+} tạo phức mạnh hơn Co^{2+}, do đó khi có mặt các chất tạo phức thì thế oxi hoá – khử giảm.



$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{2+} \qquad E^0 = 0,10V$$



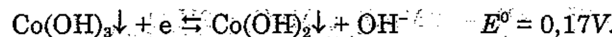
$$Co(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Co(CN)_6^{4-} \qquad E^0 = -0,82V$$



$$CoY^- + e \rightleftarrows CoY^{2-} \qquad E^0 = 0,67V$$

(Y^{4-} = anion của EDTA)

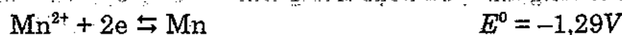
Trong môi trường kiềm ta có hệ:



$$Co(OH)_3\downarrow + e \rightleftarrows Co(OH)_2\downarrow + OH^- \qquad E^0 = 0,17V.$$

3. MANGAN

3.1. Hệ Mn (II)/Mn



$$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn \qquad E^0 = -1,29V$$

3.2. Hệ Mn (III)/Mn (II)



$$Mn\ (III) + e \rightleftarrows Mn\ (II) \qquad E^0 \sim 1,5V$$

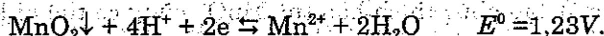
Mn (III) có tính oxi hoá mạnh, tự oxi hoá – khử thành Mn (II) và MnO_2:



$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

Mn (III) chỉ tồn tại ở trạng thái phức chất bền với một số phối tử ($Mn(CN)_6^{3-}$; $Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}$; MnF^{2+} v.v ...).

3.3. Hệ Mn (IV)/Mn (II)



$$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^0 = 1,23V.$$

MnO_2 oxi hoá được (trong môi trường axit) HCl đặc nóng cho Mn^{2+} và $Cl_2\uparrow$; Mn^{2+} có thể bị oxi hoá bởi HNO_3 đặc thành MnO_2; MnO_4^- oxi hoá Mn^{2+} thành MnO_2, nhanh khi đun nóng. Trong môi trường kiềm, $Mn(OH)_2$ bị oxi hoá trong không khí thành $MnO(OH)_2$ ngay khi mới kết tủa, bị oxi hoá nhanh bởi H_2O_2; ClO^-; $S_2O_8^{2-}$ v.v...

3.4. Hệ Mn (VI)/Mn (IV)



$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows MnO_2\downarrow + 4OH^- \quad E^0 = 0,38V$$

Trong môi trường kiềm mạnh có thể oxi hoá $MnO_2\downarrow$ thành MnO_4^{2-}.

3.5. Hệ Mn (VII)/Mn (VI)



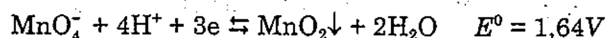
$MnO_4^- + e \leftrightarrows MnO_4^{2-}$ $\qquad E^0 = 0,53V$

Ion manganat MnO_4^{2-} bền trong môi trường kiềm, khi axit hoá thì MnO_4^{2-} tự oxi hoá khử thành MnO_4^{2-} và MnO_2:



$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

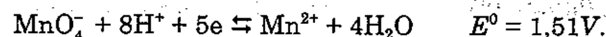
3.6. Hệ Mn (VII)/Mn (IV)



$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrows MnO_2\downarrow + 2H_2O$ $\qquad E^0 = 1,64V$

Trong môi trường axit yếu hoặc trung tính, MnO_4^- bị khử thành MnO_2.

3.7. Hệ Mn (VII)/Mn (II)



$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ $\qquad E^0 = 1,51V$.

Thế phụ thuộc pH. Trong môi trường axit mạnh, MnO_4^- là chất oxi hoá mạnh. Thế giảm khi pH tăng.

Trong môi trường axit, MnO_4^- oxi hoá nhanh Fe^{2+}, HCl đặc, Sn^{2+}; $C_2O_4^{2-}$ (khi nóng), H_2O_2; S^{2-}; As (III) v.v... Trong môi trường đệm axetat, chỉ có Br^-, I^- bị oxi hoá, Cl^- không bị oxi hoá.

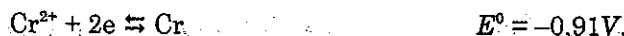
Trong môi trường trung tính, axit yếu, chỉ có các chất khử rất mạnh mới khử được MnO_4^- thành Mn^{2+}; đa số trường hợp là MnO_4^- bị khử thành MnO_2. Nếu có chất tạo phức thích hợp thì MnO_4^- cũng có thể bị khử thành Mn (III) (Ví dụ F^-).

Mn^{2+} bị MnO_4^- oxi hoá chậm thành Mn (IV); bị ($PbO_2 + HNO_3$), ($S_2O_8^{2-} + Ag^+$), IO_4^- oxi hoá (khi nóng) thành MnO_4^-.

Ở pH rất cao (pH ≈ 14), MnO_4^- bị khử thành MnO_4^{2-} và MnO_4^{2-} thành MnO_2.

4. CROM

4.1. Hệ Cr (II)/Cr



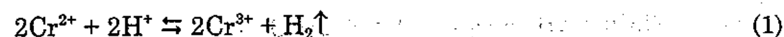
$Cr^{2+} + 2e \leftrightarrows Cr$ $\qquad E^0 = -0,91V$.

4.2. Hệ Cr (III)/Cr (II)



$Cr^{3+} + e \leftrightarrows Cr^{2+}$ $\qquad E^0 = -0,41V$.

Trong môi trường axit, các muối cromơ là những chất khử mạnh, bị oxi hoá nhanh ở không khí, Cr^{2+} phản ứng chậm với ion H^+:

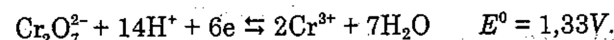


$$2Cr^{2+} + 2H^+ \leftrightarrows 2Cr^{3+} + H_2\uparrow \qquad (1)$$

Phản ứng (1) xảy ra nhanh khi có xúc tác (ví dụ platin, v.v...). Cr^{2+} khử được nhiều chất: ClO_4^-; NO_3^- thành NH_4^+; Sn^{2+} thành Sn, v.v... Cr^{3+} bị khử bởi Zn hoặc hỗn hợp hống kẽm trong môi trường axit thành Cr^{2+}.

4.3. Hệ Cr (VI)/Cr (III)

Trong môi trường axit:



$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\qquad E^0 = 1,33V$.

Phản ứng xảy ra nhanh trong môi trường axit, xảy ra chậm ở pH = 2 và rất chậm ở pH 4 – 5.

Ion CrO_4^{2-} chỉ bị khử bởi các chất khử cực mạnh.

Ion Cr^{3+} chỉ bị oxi hoá trong môi trường axit bởi các chất oxi hoá cực mạnh, ví dụ MnO_4^- dư, nóng.

Ion CrO_2^- bị oxi hoá nhanh trong môi trường kiềm tạo thành CrO_4^{2-}:



$$CrO_2^- + 4OH^- \leftrightarrows CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e$$

Chất oxi hoá có thể dùng: H_2O_2, Na_2O_2; $(NH_4)_2S_2O_8$ v.v...

5. ĐỒNG

5.1. Hệ Cu (I)/Cu



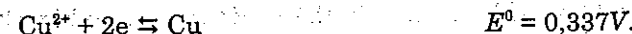
$Cu^+ + e \leftrightarrows Cu$ $\qquad E^0 = 0,521V$.

5.2. Hệ Cu (II)/Cu (I)



$Cu^{2+} + e \leftrightarrows Cu^+$ $\qquad E^0 = 0,153V$.

5.3. Hệ Cu (II)/Cu

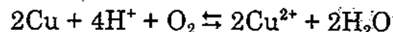


$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrows Cu$ $\qquad E^0 = 0,337V$.

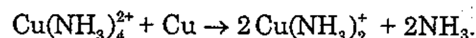
Cu^+ không bền, tự oxi hoá – khử (dị li)

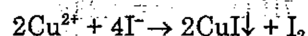

$$2Cu^+ \leftrightarrows Cu^{2+} + Cu$$

Cu không tan trong axit loãng, nhưng tan trong axit khi có mặt của O_2 không khí.


$$2Cu + 4H^+ + O_2 \leftrightarrows 2Cu^{2+} + 2H_2O$$

Cu tan dễ dàng trong các axit oxi hoá: HNO_3 bị khử thành NO, axit sunfuric đặc nóng tạo thành SO_2. Các muối Cu^{2+} bị khử thành Cu bởi nhiều kim loại và nhiều chất khử mạnh khác (Al, Fe, Zn, Cd, Ti (III), V (II) v.v...). Khi có chất tạo phức thích hợp thì Cu^{2+} bị khử thành phức của Cu (I) hoặc thành hợp chất ít tan của Cu (I).

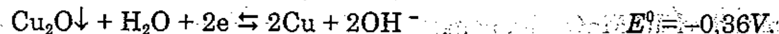

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3.$$


$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$


$$2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN\downarrow + 2(CN)_2.$$

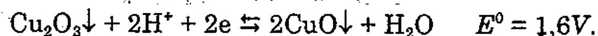
Trong môi trường kiềm mạnh (pH ~ 14) ta có các hệ oxi hoá – khử:


$$2Cu(OH)_2\downarrow + 2e \leftrightarrows Cu_2O\downarrow + 2OH^- + H_2O \qquad E^0 = -0{,}09V.$$


$$Cu_2O\downarrow + H_2O + 2e \leftrightarrows 2Cu + 2OH^- \qquad E^0 = -0{,}36V.$$

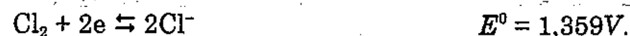
5.4. Hệ Cu (III)/Cu (II)

Cu (II) bị oxi hoá thành Cu (III) bởi $S_2O_8^{2-}$ khi có mặt của Ba^{2+}. Cu (III) chỉ tồn tại ở dạng hợp chất ít tan và phức chất. Nó là chất oxi hoá mạnh:


$$Cu_2O_3\downarrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows 2CuO\downarrow + H_2O \qquad E^0 = 1{,}6V.$$

6. CLO, BROM, IOT

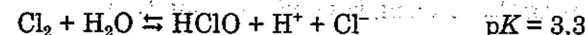
6.1. Clo


$$Cl_2 + 2e \leftrightarrows 2Cl^- \qquad E^0 = 1{,}359V.$$

Clo oxi hoá được nhiều chất khử: Br^-; I^-; $S_2O_3^{2-}$ (cho SO_4^{2-}), NH_3 (cho N_2), các chất màu hữu cơ.

Các trạng thái oxi hoá trung gian của clo (HClO, $HClO_2$, ClO_2, ClO_3^-) đều có thể tự oxi hoá – khử để chuyển thành các trạng thái bền ClO_4^-, Cl^-.

Clo tan trong nước ($S \approx 0{,}1M$). Ở pH 3 – 6 thì clo bị dị li:


$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HClO + H^+ + Cl^- \qquad pK = 3{,}3$$

Sau đó HClO bị dị li vô cùng chậm, khi nguội (sản phẩm cuối cùng là ClO_4^- và Cl^-).

Ion Cl^- bị oxi hoá khi nóng và ở nồng độ cao bởi MnO_4^-, IO_3^- v.v...

6.2. Brom

Br_2 tan ít trong nước ($S \approx 0{,}2M$)


$$Br_2(l) + 2e \leftrightarrows 2Br^- \qquad E^0 = 1{,}065V.$$


$$Br_2(H_2O) + 2e \leftrightarrows 2Br^- \qquad E = 1{,}085V.$$

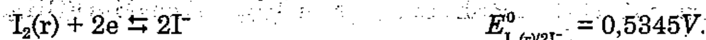
Br_2 dị li ở pH = 7 – 8 thành BrO^- và Br^-.


$$Br_2 + 2OH^- \leftrightarrows BrO^- + Br^- + H_2O$$

Sau đó BrO^- dị li rất chậm khi nguội thành BrO_3^- và Br^-. Khi nóng thì sự dị li của Br_2 xảy ra hoàn toàn cho ta BrO_3^- và Br^- ở pH = 8.

Br^- bị oxi hoá trong môi trường axit bởi MnO_4^-, HClO, $Cr_2O_7^{2-}$, H_2SO_4 đặc nóng, PbO_2 (ngay cả trong môi trường CH_3COOH).

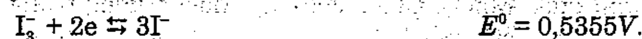
6.3. Iot


$$I_2(r) + 2e \leftrightarrows 2I^- \qquad E^0_{I_2(r)/2I^-} = 0{,}5345V.$$

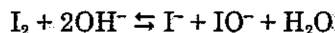
Iot ít tan trong nước, $S = 1{,}3.10^{-3}M$. Khi có I^- dư, I_2 tan nhiều do tạo thành phức chất I_3^-:


$$I_2 + I^- \leftrightarrows I_3^- \qquad K = 741$$

Vì vậy khi có KI dư ta có hệ oxi hoá – khử $I_3^-/3I^-$:


$$I_3^- + 2e \leftrightarrows 3I^- \qquad E^0 = 0{,}5355V.$$

I_2 dị li trong nước ở pH = 9,5 – 11


$$I_2 + 2OH^- \leftrightarrows I^- + IO^- + H_2O$$

IO^- nhanh chóng bị dị li hoàn toàn ở pH = 11 cho ta IO_3^- và I^-.

Ion I^- bị oxi hoá dễ dàng thành I_3^- bởi nhiều chất oxi hoá: MnO_4^-, HClO, Cl_2, Br_2, HNO_2, Fe^{3+}, H_3AsO_4 trong axit mạnh v.v...

I_2 bị khử bởi H_2S (cho S), $S_2O_3^{2-}$ (cho $S_4O_6^{2-}$), S^{2-} (cho SO_4^{2-}).

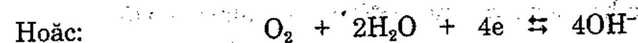
7. OXI

Số oxi hoá: 0 trong O_2, –1 trong H_2O_2 và –2 trong H_2O.

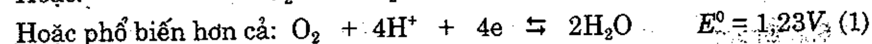
7.1. Hệ O (0)/O (2)



$$O_2^0 + 4e \rightleftarrows 2O^{(-2)}$$



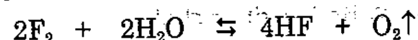
Hoặc: $$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$$



Hoặc phổ biến hơn cả: $$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O \qquad E^0 = 1,23V \quad (1)$$

$$E = 1,23 - 0,0592\ pH.$$

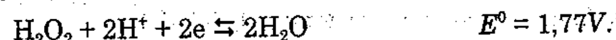
Tốc độ phản ứng (1) rất bé theo cả hai chiều. Oxi oxi hoá rất chậm nhiều chất khử: Fe^{2+}, H_2S, các sunfit, v.v... H_2O, OH^-, O^{2-} bị oxi hoá vô cùng chậm bởi các chất oxi hoá cực mạnh. MnO_4^-, Ce^{4+} không oxi hoá được H_2O. Flo oxi hoá được H_2O:



$$2F_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HF + O_2\uparrow$$

Một số chất oxi hoá được nước khi có xúc tác, ví dụ Ag^+ oxi hoá nước khi có bột Pt.

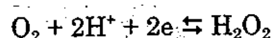
7.2. Hệ O (-1)/O (-2)



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O \qquad E^0 = 1,77V.$$

H_2O_2 oxi hoá được nhiều chất khử: I^-, Fe^{2+}v.v... Trong môi trường kiềm H_2O_2 oxi hoá CrO_2^- thành CrO_4^{2-}, $Mn(OH)_2$ thành $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_2$ thành $Co(OH)_3$, $Co(NH_3)_6^{2+}$ thành $Co(NH_3)_6^{3+}$, v.v...

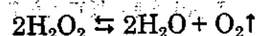
7.3. Hệ O (0)/O (-1)



$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2 \qquad E^0 = 0,68V.$$

H_2O_2 có tính khử, nhanh trong môi trường axit, chậm trong môi trường kiềm. H_2O_2 khử được MnO_4^-, ClO^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ (môi trường trung tính hoặc kiềm), PbO_2 (môi trường axit), IO_3^- (môi trường axit, thành I_2), các muối của Au^{3+} (thành Au).

H_2O_2 có khả năng tự oxi hoá – khử:



$$2H_2O_2 \rightleftarrows 2H_2O + O_2\uparrow \qquad \lg K = 37$$

Tuy vậy phản ứng xảy ra rất chậm, vì vậy thực tế dung dịch H_2O_2 vẫn giữ được rất lâu, nhưng nếu có xúc tác (ví dụ, bột Pt, Ag, MnO_2,..., I^-, IO_3^-, OH^-...), nhất là khi đun nóng thì tốc độ phản ứng tăng nhanh.

TÓM TẮT CHƯƠNG 4

1. Phản ứng oxi hoá – khử gồm hai nửa phản ứng: nửa phản ứng oxi hoá chuyển chất khử sang dạng oxi hoá liên hợp bằng sự nhường electron và nửa phản ứng khử chuyển chất oxi hoá sang dạng khử liên hợp bằng sự thu electron. Như vậy, phản ứng oxi hoá – khử liên quan đến 2 cặp oxi hoá – khử: $Ox_1 + Kh_2 \rightleftarrows Kh_1 + Ox_2$.

2. Để cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử cần viết theo phương trình ion – electron.

– Viết phương trình các nửa phản ứng theo các cặp oxi hoá – khử theo đúng trạng thái tồn tại của các chất trong dung dịch. Để cân bằng cần thêm bớt các chất phụ có trong dung dịch và không thay đổi số oxi hoá, và thêm bớt số electron để cân bằng điện tích.

– Tổ hợp phương trình các nửa phản ứng bảo đảm sự bảo toàn electron cho, nhận.

– Điều chỉnh môi trường thực hiện phản ứng cho phù hợp với thực tế.

3. Đại lượng đặc trưng định lượng chiều phản ứng oxi hoá – khử là thế điện cực. Đó là sức điện động của pin được tạo thành bởi điện cực hiđro tiêu chuẩn đóng vai trò anot và điện cực tương ứng với cặp oxi hoá – khử nghiên cứu đóng vai trò catot. Như vậy thế điện cực của bất kì cặp oxi hoá – khử nào cũng phản ánh quá trình khử: $Ox + ne \rightleftarrows Kh$.

Để so sánh cường độ các cặp oxi hoá – khử, người ta dùng đại lượng thế điện cực tiêu chuẩn E^o là thế đo được trong điều kiện chuẩn, nghĩa là hoạt độ các chất đều bằng đơn vị. E^o càng lớn thì dạng oxi hoá càng mạnh, dạng khử càng yếu. E^o có dấu dương khi dạng oxi hoá mạnh hơn ion H^+ và dạng khử có khả năng nhường electron kém hơn hiđro. Dấu âm của E^o biểu diễn khả năng phản ứng theo chiều hướng ngược lại.

Đối với 2 cặp oxi hoá – khử bất kì thì phản ứng có khả năng tự xảy ra giữa dạng oxi hoá của cặp có E^o lớn với dạng khử của cặp có E^o bé.

4. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá – khử phụ thuộc vào E^o.

$$\lg K = \frac{n\Delta E^0}{0,0592} \qquad (\text{ở } 25^0C) \qquad (1)$$

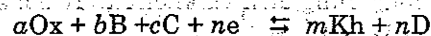
ΔE° là hiệu của E_1^0 của cặp tương ứng với chất oxi hoá tham gia phản ứng và E_2^0 của cặp tương ứng với chất khử; n là tổng số electron tham gia phản ứng.

Đối với các nửa phản ứng $Ox + ne \leftrightarrows Kh$:

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,0592} \quad (2)$$

Các biểu thức (1) và (2) được dùng để tính hằng số cân bằng của các phản ứng và để tính E^0 của các cặp oxi hoá – khử.

5. Để tính thế điện cực trong điều kiện biến đổi hoạt độ (hoặc gần đúng là nồng độ), người ta dùng biểu thức sau:



$$aOx + bB + cC + ne \leftrightarrows mKh + nD$$

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n}\lg\frac{[Ox]^a[B]^b[C]^c}{[Kh]^m[D]^n}$$

6. Thế của các cặp oxi hoá khử phụ thuộc vào nhiều yếu tố trong đó có pH, nồng độ chất tạo phức phụ và sự hình thành các hợp chất ít tan với dạng oxi hoá và dạng khử.

Trong trường hợp có các ion H^+ hoặc OH^- trực tiếp tham gia phản ứng thì thế phụ thuộc trực tiếp pH.

Trong các trường hợp khác thì thế phụ thuộc pH do có sự tạo phức hiđroxo của các dạng oxi hoá, khử là ion kim loại hoặc sự proton hoá của các chất này nếu chúng là bazơ yếu.

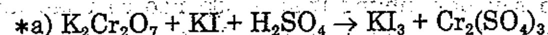
7. Trong trường hợp đơn giản có thể tính cân bằng oxi hoá – khử theo ĐLTDKL (nếu các quá trình phụ có thể được bỏ qua). Trong các trường hợp phức tạp có thể tính theo thế điều kiện là đại lượng được xác định khi các tham số của các quá trình phụ có thể đánh giá hoặc đã được biết (pH, nồng độ chất tạo phức phụ).

BÀI TẬP CHƯƠNG 4

4.1. Nêu định nghĩa chất oxi hoá, chất khử, sự oxi hoá, sự khử. Cho ví dụ minh hoạ.

***4.2.** Phân tích sự tương đồng của phản ứng oxi hoá – khử với phản ứng axit – bazơ.

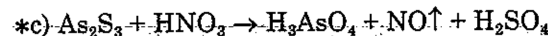
4.3. Viết đầy đủ và cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá khử trong các trường hợp sau đây (dưới dạng phương trình ion và phương trình phân tử):



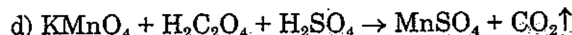
*a) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow KI_3 + Cr_2(SO_4)_3$



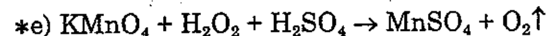
b) $MnO_2 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + HMnO_4$



*c) $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO\uparrow + H_2SO_4$

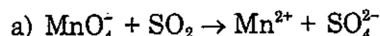


d) $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2\uparrow$

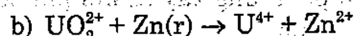


*e) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2\uparrow$

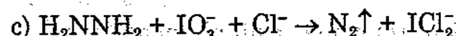
***4.4.** Hoàn thành các phương trình phản ứng sau:



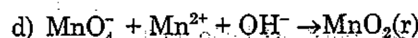
a) $MnO_4^- + SO_2 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$



b) $UO_2^{2+} + Zn(r) \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+}$



c) $H_2NNH_2 + IO_3^- + Cl^- \rightarrow N_2\uparrow + ICl_2^-$



d) $MnO_4^- + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow MnO_2(r)$

Trong mỗi trường hợp hãy nêu rõ các cặp oxi hoá – khử, các quá trình oxi hoá, quá trình khử.

***4.5.** Vì sao nói thế điện cực đặc trưng cho quá trình khử? Giải thích ý nghĩa của kí hiệu $E^0_{Ox/Kh}$.

***4.6.** Thế nào là anot? Thế nào là catot? Hãy nêu một số ví dụ và viết phương trình phản ứng anot và phản ứng catot xảy ra trong một pin điện hoá.

*4.7. So sánh E° của các cặp oxi hoá – khử xảy ra trong các trường hợp của câu (4.4).

*4.8. Cho $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23V$; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$;

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$.

a) Hãy so sánh lực tương đối của các dạng oxi hoá và dạng khử của các cặp nói trên.

b) Viết sơ đồ pin được dùng để xác định E° của các cặp nói trên.

c) Viết phương trình phản ứng thực tế xảy ra khi các pin hoạt động.

*4.9. Trong các trường hợp sau đây, những trường hợp nào có phản ứng? Giải thích.

a) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4$

b) $FeCl_3 + MnCl_2 + H_2SO_4$

c) $FeCl_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$

d) $Cl_2 + FeCl_2$

*4.10. Khi ghép thành pin thì cặp AgBr/Ag đóng vai trò anot, còn cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} đóng vai trò catot.

a) Hãy viết sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. So sánh E° của các cặp oxi hoá – khử.

b) Mô tả sự chuyển dịch điện tích trong quá trình pin hoạt động.

*4.11. Cho $E^0_{AgCl/Ag} = 0,222V$; $E_{Hg_2Cl_2/2Hg} = 0,244V$ (KCl bão hoà).

Nếu ghép hai cặp thành pin, hãy biểu diễn sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính E của pin.

*4.12. Viết đầy đủ phương trình của các nửa phản ứng oxi hoá – khử và biểu diễn sự phụ thuộc thế điện cực theo nồng độ các chất.

a) $Zn(CN)_4^{2-}/Zn$

b) $O_2\uparrow/OH^-$

c) $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^{+}$

d) $Fe(OH)_3\downarrow/Fe(OH)_2\downarrow$

*4.13. Tính thế của điện cực Cu nhúng trong dung dịch có thành phần:

a) $Cu(ClO_4)_2$ 0,0250*M*, $HClO_4$ 0,10*M*.

b) $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 0,0200*M* và NH_3 0,150*M* ($\lg\beta_4$ của phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$ bằng 11,75) (không kể tạo phức hiđroxo của Cu^{2+}).

c) $Cu(ClO_4)_2$ 0,050*M*.

*4.14. Tính sđđ của pin sau:

$H_2(Pt) \mid H^+$ pH = 3,0 $\parallel Fe^{3+}$ 0,010*M*; Fe^{2+} 0,100*M*; H^+ 1*M* | Pt.

$p_{H_2} = 1atm$

Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

*4.15. Cho $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng

$Ag^+ + Fe^{2+} \leftrightarrows Ag\downarrow + Fe^{3+}$

*4.16. Cho $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$; $\lg\beta_{FeF^{2+}} = 5,18$.

a) Tính $E^0_{Fe^{3+}/Fe}$;

b) Tính $E^0_{FeF^{2+}/Fe}$.

*4.17. Khi ghép lần lượt các nửa pin sau đây:

a) Ag | Ag^+ 0,0010*M*

b) Pt | Fe^{3+} 0,0900*M*; Fe^{2+} 0,150M; H^+ 1,0*M*

c) Ag | $Ag(CN)_2^-$ 0,0800*M*; KCN 0,0700M; NaOH 1,00*M*

với điện cực hiđro tiêu chuẩn thì cực nào sẽ là anot, cực nào là catot? Tính sđđ của pin.

***4.18.** a) Nếu nhỏ vài giọt dung dịch KSCN vào dung dịch trong nửa pin 4.17 b, và nhỏ vài giọt HCl vào nửa pin 4.17 a, thì sđđ của pin tăng hay giảm? Giải thích.

b) Thêm NH_3 vào dung dịch của nửa pin 4.17 b, cho đến dư thì thấy sđđ của pin giảm nhiều. Giải thích lí do.

★4.19. Hãy giải thích sự phụ thuộc E – pH đối với các hệ:

a) PbO_2 /Pb^{2+}

b) $Cr_2O_7^{2-}$ / $2Cr^{3+}$

c) Cu^{2+}/ Cu

d) Cl_2 /$2Cl^-$

Thiết lập phương trình phụ thuộc E – pH đối với các hệ a và b.

***4.20.** Hãy đánh giá khả năng phản ứng của $K_2Cr_2O_7$ với KBr.

a) ở pH = 1,00

b) ở pH = 3,50

Giả thiết hoạt độ các chất oxi hoá, khử được xét ở điều kiện chuẩn.

***4.21.** Hãy thiết lập khu vực pH sao cho $KMnO_4$ có thể oxi hoá được 99% Br^- và không quá 1% Cl^- từ hỗn hợp KCl 0,100M và KBr 0,010M (Giả thiết hoạt độ của MnO_4^- và Mn^{2+} được xét ở điều kiện chuẩn).

***4.22.** a) Cho $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799V$. Tính E^o của cặp $Ag(CN)_2^-$ /Ag.

b) Hãy giải thích sự phụ thuộc thế điện cực của mỗi cặp theo pH.

★4.23. Trộn 10,00 *ml* $AgNO_3$ 0,0015M với 20,00 *ml* KCN 0,120M.

a) Hãy tính thành phần cân bằng trong dung dịch.

b) Tính sđđ của pin được hình thành bởi điện cực Ag nhúng trong dung dịch này ghép với điện cực Ag |AgCl trong dung dịch HCl có pH = 4,0. Cho $E^0_{AgCl/Ag} = 0,222V$.

4.24. Giải thích vì sao ion I^- có khả năng khử được ion Cu^{2+}?

Cho $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153V$, $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,55V$.



$$CuI\downarrow \rightleftharpoons Cu^+ + I^- \qquad \lg K_s = -12,0.$$

***4.25.** Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi lắc một lá đồng kim loại với 10,0 *ml* dung dịch chứa Ag^+ $1,00.10^{-3}M$ và H^+ 0,100M cho đến cân bằng.

★4.26. a) Tính E^0 của cặp $BrO_3^-/Br_2(H_2O)$ (cho độ tan Br_2 trong nước là 0,214M).

b) Tính cân bằng trong dung dịch chứa $KBrO_3$ 0,010M và KBr 0,0700M và HCl 0,10M.

★4.27. Đánh giá khả năng oxi hoá Ag bởi oxi không khí khi có mặt của hỗn hợp NH_3 0,010M và NH_4ClO_4 0,010M. Tính tổng nồng độ của Ag trong dung dịch thu được khi lắc 100*mg* Ag với 1 lít dung dịch NH_3 0,010M và NH_4ClO_4 0,010M khi có mặt của không khí (áp suất p của không khí bằng 1*atm*; % số *mol* O_2 trong không khí là 20%).

★4.28. Đánh giá khả năng oxi hoá Fe^{2+} bởi dung dịch Br_2 ở pH = 2,0.

Chương 5

CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỨA HỢP CHẤT ÍT TAN

Phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan đóng vai trò khá quan trọng trong Hoá học Phân tích, thường được sử dụng để nhận biết, tách và định lượng các chất.

Cân bằng giữa pha rắn và dung dịch bão hoà của hợp chất ít tan liên quan chặt chẽ với các cân bằng axit – bazơ, tạo phức, oxi hoá – khử. Vì vậy, để hiểu và lí giải được hiện tượng cần phải xem xét toàn diện các quá trình xảy ra trong dung dịch.

Trong chương này sẽ xét đến cân bằng tan, các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan, các điều kiện để có thể xuất hiện kết tủa, các điều kiện để có thể hoà tan kết tủa và các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái kết tủa.

§1. ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN

1. ĐỘ TAN

Khi hoà tan chất điện li ít tan M_mA_n trong nước thì các ion M^{n+}, A^{m-}, các phần tử cấu trúc mạng lưới tinh thể chất điện li, sẽ bị hiđrat hoá và chuyển vào dung dịch dưới dạng phức chất aqua $M(H_2O)_x^{n+}$, $A(H_2O)_y^{m-}$.

Khi hoạt độ của các ion $M(H_2O)_x^{n+}$ và $A(H_2O)_y^{m-}$ trong dung dịch tăng lên đến một mức độ nào đó thì xảy ra quá trình ngược lại: các ion bị đehiđrat hoá và kết tủa lại trên bề mặt tinh thể. Đến một lúc nào đó thì tốc độ của

hai quá trình thuận và nghịch bằng nhau và có cân bằng thiết lập giữa pha rắn và dung dịch bão hoà:



$$M_mA_n\downarrow + (mx + ny)H_2O \leftrightarrows m\,M(H_2O)_x^{n+} + n\,A(H_2O)_y^{m-} \qquad (5.1)$$

pha rắn — dung dịch bão hoà

Nồng độ của chất điện li trong dung dịch bão hoà được gọi là độ tan (S). Độ tan S có thể được biểu diễn bằng các đơn vị khác nhau (*g*/100*g* dung dịch; *g/l*; *mol/l*), thường hay biểu diễn theo *mol/l*.

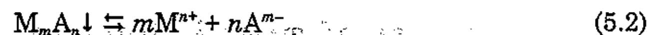
Độ tan phụ thuộc khá phức tạp vào nhiều yếu tố: bản chất của chất tan và dung môi, nhiệt độ, áp suất, trạng thái vật lí của pha rắn, v.v...

Đa số quá trình hoà tan đều thu nhiệt, do đó độ tan thường tăng lên khi nhiệt độ tăng. Các dạng đa hình hoặc thù hình của cùng một chất có độ tan khác nhau. Độ tan cũng phụ thuộc điều kiện làm kết tủa. Kết tủa tách ra nhanh (ở dạng tinh thể hạt bé) có độ tan lớn hơn kết tủa tách ra chậm (dạng tinh thể hoàn chỉnh).

Độ tan phụ thuộc nhiều vào thành phần dung dịch (lực ion, chất tạo phức, pH, v.v...) Các yếu tố này sẽ được xem xét sau.

2. TÍCH SỐ TAN

Có thể viết cân bằng (5.1) dưới dạng đơn giản:



$$M_mA_n\downarrow \leftrightarrows mM^{n+} + nA^{m-} \qquad (5.2)$$

Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng (5.2) ta có:

$$(M^{n+})^m\,(A^{m-})^n = K_s \qquad (5.3)$$

( ) chỉ hoạt độ các ion;

K_s là tích số tan của kết tủa M_mA_n.

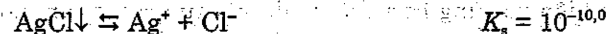
Cũng như các đại lượng hằng số cân bằng, K_s phụ thuộc nhiệt độ, bản chất của chất hoà tan và dung môi.

Để đánh giá độ tan phải chuyển biểu thức (5.3) sang liên hệ nồng độ. Thay $(M^{n+}) = [M^{n+}]\,f_M$ và $(A^{m-}) = [A^{m-}]f_A$ vào (5.3) và sau khi tổ hợp cần thiết ta có:

$$[M^{n+}]^m\,[A^{m-}]^n = K_s f_M^{-m}\,f_A^{-n} = K_s^c \qquad (5.4)$$

K_s^c được gọi là tích số tan nồng độ, f là hệ số hoạt độ.

Ví dụ 5.1: Tính tích số tan nồng độ của AgCl ở lực ion I = 0,0010.



$$AgCl\downarrow \leftrightarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = 10^{-10,0}$$

Biểu thức tích số tan: $(Ag^+)(Cl^-) = K_s$

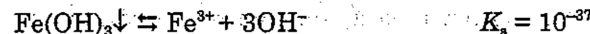
Biểu thức tích số tan nồng độ:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_s f_{Ag^+}^{-1} f_{Cl^-}^{-1} = K_s^c$$

Ở lực ion I = 0,0010, $f_+ = f_- = 0,96$ (xem ví dụ 1.10)

ta có: $K_s^c = 10^{-10,0}.(0,96)^{-2} = 1,1.10^{-10}$.

Ví dụ 5.2: Tính tích số tan nồng độ của $Fe(OH)_3$ ở lực ion I = 0,1.



$$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^- \qquad K_s = 10^{-37}$$

Biểu thức tích số tan: $(Fe^{3+})(OH^-)^3 = K_s$

Biểu thức tích số tan nồng độ: $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_s f_{Fe^{3+}}^{-1} f_{OH^-}^{-3} = K_s^c$ (2)

Ở lực ion I = 0,1:

$$\lg f_{OH^-} = -0,5\left(\frac{\sqrt{0,10}}{1+\sqrt{0,10}} - 0,2.0,10\right) = -0,11$$

$$f_{OH^-} = 0,776$$

$$\lg f_{Fe^{3+}} = -0,5.3^2\left(\frac{\sqrt{0,10}}{1+\sqrt{0,10}} - 0,2.0,10\right) = -0,99$$

$$f_{Fe^{3+}} = 0,10$$

Thay f_{OH^-} và $f_{Fe^{3+}}$ vào (2) ta có:

$$K_s^c = 10^{-37}.\frac{1}{(0,776)^3.(0,1)} = 2,14.10^{-36}$$

Trong dung dịch ở lực ion rất thấp thì có thể coi hệ số hoạt độ ion $f = 1$ và

$$K_s = K_s^c \qquad (5.5)$$

lúc đó mọi phép tính theo tích số tan đều thực hiện theo nồng độ.

Nhưng như ta thấy trong các ví dụ (5.1) và (5.2), điều này chỉ thực hiện được trong điều kiện vô cùng hạn chế (ví dụ kết tủa rất ít tan, nồng độ các ion lạ vô cùng bé) mà rất khó thực hiện trong thực tế. Tuy vậy, như đã nói đến trong các chương trước, mục đích của phép tính toán là để dự đoán hiện tượng và minh hoạ một kết luận lí thuyết nào đó về các hiện tượng hoá học xảy ra trong dung dịch, do đó ta có thể chấp nhận điều kiện gần đúng (5.5). Chỉ khi việc tính toán tỏ ra mâu thuẫn với thực tế thì ta mới tính theo (5.4).

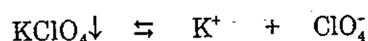
3. ĐÁNH GIÁ ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN

3.1. Tính tích số tan từ độ tan

Để đánh giá tích số tan theo độ tan cần mô tả cân bằng trong dung dịch, thiết lập biểu thức tích số tan, biểu diễn nồng độ các chất theo độ tan và tính tích số tan. Ta xét một số ví dụ đơn giản.

Ví dụ 5.3: Tính tích số tan của $KClO_4$ biết rằng ở 20°C, 100*g* nước hoà tan được 1,80*g* muối, tỉ khối của dung dịch $d = 1{,}011\ g/ml$ ($M_{KClO_4} = 138{,}56$).

$$C_{KClO_4} = \frac{1{,}8.1000.1{,}011}{(100+1{,}8).138{,}56} = 0{,}129M$$



$$KClO_4\downarrow \rightleftarrows K^+ + ClO_4^- \qquad K_s = ?$$

$$[K^+] = [ClO_4^-] = 0{,}129M$$

Ở đây không có quá trình phụ, song độ tan khá lớn, cần kể đến ảnh hưởng của lực ion:

$$I = \frac{1}{2}([K^+].1^2 + [ClO_4^-].1^2) = \frac{1}{2}(0{,}129 + 0{,}129) = 0{,}129$$

$$\lg f_1 = -0{,}5.\left(\frac{\sqrt{0{,}129}}{1+\sqrt{0{,}129}} - 0{,}2.0{,}129\right) = -0{,}119 \rightarrow f_1 = 0{,}76.$$

$$K_s = (K^+)(ClO_4^-) = [K^+][ClO_4^-].f_{K^+}.f_{ClO_4^-} = K_s^c f_1^2$$

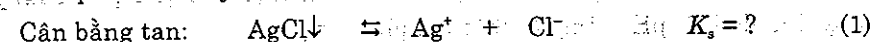
$$K_s^c = (0{,}129)^2 = 1{,}66.10^{-2}$$

$$K_s = 1{,}66.10^{-2}.(0{,}76)^2 = 9{,}6.10^{-3}$$

Rõ ràng là K_s khác nhiều với K_s^c do độ tan của $KClO_4$ khá lớn.

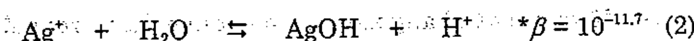
Ví dụ 5.4: Tính tích số tan của AgCl trong dung dịch bão hoà AgCl biết độ tan của AgCl ở 20°C là $1{,}001.10^{-5}M$.

Các quá trình xảy ra:



Cân bằng tan: $AgCl\downarrow \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = ?$ (1)

Tạo phức hiđroxo của Ag^+:



$$Ag^+ + H_2O \rightleftarrows AgOH + H^+ \qquad *\beta = 10^{-11{,}7} \quad (2)$$

Độ tan $S_{AgCl} = [Ag^+] + [AgOH] = [Cl^-] = 1{,}001.10^{-5}$.

Vì $*\beta$ bé nên có thể coi sự tạo phức hiđroxo xảy ra không đáng kể, vì vậy

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S \qquad (3)$$

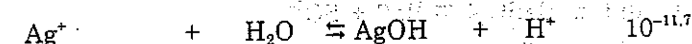
Biểu thức tích số tan:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_s^c$$

$$(1{,}001.10^{-5})^2 = K_s^c = 1{,}002.10^{-10}$$

- Nồng độ của Ag^+ và Cl^- rất bé, lực ion rất bé, do đó $f_{Ag^+} = f_{Cl^-} \approx 1$ và $K_s = 1{,}002.10^{-10}$

★ Kiểm tra mức độ tạo phức hiđroxo:



	Ag^+	$+ H_2O \rightleftarrows$	$AgOH$	$+ H^+$	$10^{-11{,}7}$
C	$1{,}001.10^{-5}$				
[ ]	$1{,}001.10^{-5} - x$		x	x	

$$\frac{x^2}{1{,}001.10^{-5} - x} = 10^{-11{,}7}$$

Với $x << 1{,}001.10^{-5}$ ta có $x = 10^{-8{,}3} << 1{,}001.10^{-5}$

Vậy có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo.

3.2. Tính độ tan từ tích số tan

Phép tính phổ biến là tính độ tan từ tích số tan.

Bài toán được thực hiện theo trình tự ngược lại với việc tính tích số tan từ độ tan. Trong trường hợp tổng quát, việc tính toán độ tan khá phức tạp, vì cân bằng của hợp chất ít tan thường đi kèm với các quá trình phụ, trong đó có sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại, sự proton hoá của anion của hợp chất ít tan (thường là bazơ yếu) và sự tạo phức phụ của ion kim loại. Phép tính chỉ đơn giản trong trường hợp hạn chế khi có thể bỏ qua quá trình phụ hoặc khi đã biết pH, nồng độ chất tạo phức phụ v.v...

Cũng như trong trường hợp tính tích số tan, khi tính độ tan cần phải:

– Mô tả các cân bằng xảy ra trong dung dịch, trong đó có cân bằng của hợp chất ít tan, các cân bằng phụ.

– Đánh giá mức độ xảy ra của các quá trình phụ (căn cứ vào các hằng số cân bằng).

– Thiết lập biểu thức tính tích số tan.

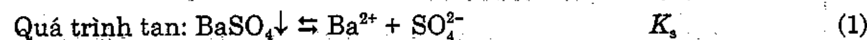
– Thiết lập biểu thức tính nồng độ các phần tử khác sinh ra do quá trình phụ.

Trong trường hợp cần thiết phải đánh giá gần đúng pH hoặc nồng độ chất tạo phức.

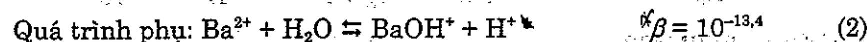
– Tổ hợp các biểu thức rút ra với biểu thức tích số tan để đánh giá độ tan.

Ta xét một số ví dụ đơn giản.

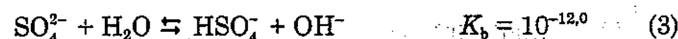
Ví dụ 5.5: Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch bão hoà $BaSO_4$. Cho K_s của $BaSO_4$ bằng $10^{-9,96}$.



Quá trình tan: $BaSO_4\downarrow \leftrightarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $\quad K_s$ (1)

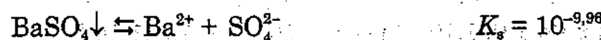


Quá trình phụ: $Ba^{2+} + H_2O \leftrightarrows BaOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta = 10^{-13,4}$ (2)



$SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + OH^-$ $\quad K_b = 10^{-12,0}$ (3)

Các hằng số của các cân bằng (2) và (3) là quá bé. Có thể bỏ qua các quá trình phụ và đánh giá độ tan theo (1). K_s rất bé có thể coi $K_s = K_s^c$



$BaSO_4\downarrow \leftrightarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $\quad K_s = 10^{-9,96}$

[ ] $\quad S \quad S$

$S^2 = K_s$

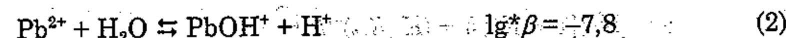
$S = \sqrt{10^{-9,96}} = 1,05.10^{-5}$ *mol/l*

Vậy $S_{BaSO_4} = 1,05.10^{-5}$ *mol/l.*

Ví dụ 5.6: Tính độ tan của PbI_2 ở pH = 6,00



$PbI_2\downarrow \leftrightarrows Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad \lg K_s = -7,86$ (1)



$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+$ $\quad \lg{}^*\beta = -7,8$ (2)

Từ (1): $[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_s$ (3)

(2): $[PbOH^+] = {}^*\beta[Pb^{2+}]h^{-1} = 10^{-7,8}.10^{6}.[Pb^{2+}]$

hay $[PbOH^+] = 10^{-1,8}[Pb^{2+}]$ (4)

Gọi độ tan của PbI_2 là S ta có:

$S = C_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] = [Pb^{2+}](1 + 10^{-1,8})$ (5)

$2S = [I^-]$ (6)

Tổ hợp (5), (6) với (3) được:

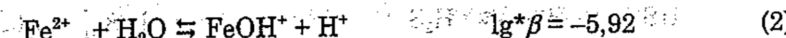
$$\frac{S}{1+10^{-1,8}}(2S)^2 = 10^{-7,86}$$

Suy ra $S = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-7,86}(1+10^{-1,8})}{4}} = 1,52.10^{-3}M$

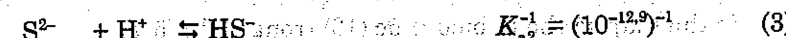
Ví dụ 5.7: Tính độ tan của FeS ở pH = 5.



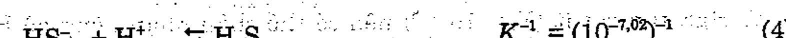
$FeS\downarrow \leftrightarrows Fe^{2+} + S^{2-}$ $\quad \lg K_s = -17,2$ (1)



$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^+ + H^+$ $\quad \lg{}^*\beta = -5,92$ (2)



$S^{2-} + H^+ \leftrightarrows HS^-$ $\quad K_{a2}^{-1} = (10^{-12,9})^{-1}$ (3)



$HS^- + H^+ \leftrightarrows H_2S$ $\quad K_{a1}^{-1} = (10^{-7,02})^{-1}$ (4)

Gọi độ tan của FeS là S ta có:

$S = C_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] + [FeOH^+]$

Từ (2) $[FeOH^+] = {}^*\beta[Fe^{2+}]h^{-1}$

Tổ hợp (6) với (5):

$$S = [Fe^{2+}](1 + {}^*\beta.h^{-1}) \qquad (7)$$

Mặt khác: $S = C_{S^{2-}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$ (8)

Từ (3) và (4): $[HS^-] = K_{a2}^{-1}[S^{2-}]h$; $[H_2S] = (K_{a1}K_{a2})^{-1}[S^{2-}]h^2$ (9)

Tổ hợp (7), (8), (9) được:

$$S = [S^{2-}][1 + K_{a2}^{-1}h + (K_{a1}K_{a2})^{-1}h^2] \qquad (10)$$

Tổ hợp (7), (10) với biểu thức tích số tan (11)

$$[Fe^{2+}][S^{2-}] = K_s \qquad (11)$$

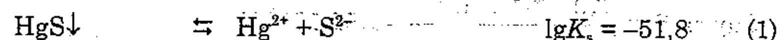
ta được: $$\frac{S^2}{(1 + {}^*\beta h^{-1})[1 + K_{a2}^{-1}h + (K_{a1}K_{a2})^{-1}h^2]} = K_s \qquad (12)$$

$$S = \sqrt{K_s(1 + {}^*\beta h^{-1})[1 + K_{a2}^{-1}h + (K_{a1}K_{a2})^{-1}h^2]} \qquad (13)$$

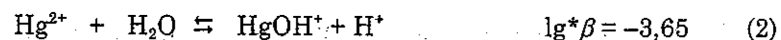
Thay $h = 10^{-pH} = 10^{-5}$ và các giá trị của $^*\beta$, K_{a1}, K_{a2} vào (12) ta được:

$$S = \sqrt{10^{-17,2}(1,120)(10^{7,9} + 10^{9,92})} = 2,43.10^{-4}\,M.$$

Ví dụ 5.8: Tính độ tan của HgS trong nước



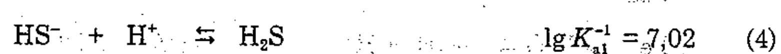
$HgS\downarrow \leftrightarrows Hg^{2+} + S^{2-}$ $\quad \lg K_s = -51,8$ (1)



$Hg^{2+} + H_2O \leftrightarrows HgOH^+ + H^+$ $\quad \lg{}^*\beta = -3,65$ (2)



$S^{2-} + H^+ \leftrightarrows HS^-$ $\quad \lg K_{a2}^{-1} = 12,9$ (3)



$HS^- + H^+ \leftrightarrows H_2S$ $\quad \lg K_{a1}^{-1} = 7,02$ (4)

Việc thiết lập sẽ cho ta biểu thức (13) trong ví dụ (5.7).

Vì HgS tan rất ít ($K_s = 10^{-51,8}$) nên có thể chấp nhận nồng độ H^+ bằng nồng độ H^+ của H_2O, nghĩa là $h = [H^+] = 10^{-7}$. Thực tế $[Hg^{2+}]$, $[S^{2-}] << 10^{-7}$, vì vậy các quá trình phụ không ảnh hưởng đến pH của nước.

Do đó $S = \sqrt{10^{-51,8}(10^{3,35}).10^{6,21}}$

và $S = 10^{-21,12} = 7,6.10^{-22}M$.

Rõ ràng, độ tan là quá bé, do đó giả thuyết coi $[H^+] = 10^{-7}$ là đúng. Độ tan tuy bé nhưng vẫn lớn hơn nhiều độ tan tính gần đúng không kể quá trình phụ ($S_0 = \sqrt{K_s} = 10^{-25,9}$).

Ví dụ 5.9: Tính pH và nồng độ cân bằng của các chất trong dung dịch bão hoà $Fe(OH)_3$.

Trong dung dịch có các cân bằng:



$Fe(OH)_3 \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad K_{s1} = 10^{-37,5}$ (1)

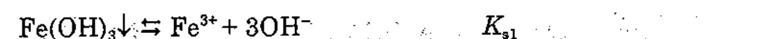


$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\quad {}^*\beta_1 = 10^{-2,17}$ (2)

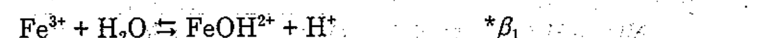


$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 1,0.10^{-14}$ (3)

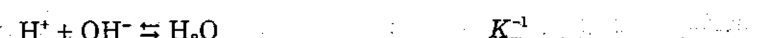
Bởi vì ion H^+ giải phóng ra từ (2) sẽ tương tác với ion OH^- từ (1) nên cần tổ hợp hợp lí các cân bằng (1), (2) và (3):



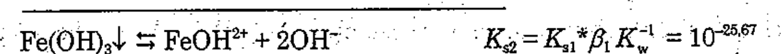
$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad K_{s1}$



$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\quad {}^*\beta_1$



$H^+ + OH^- \leftrightarrows H_2O$ $\quad K_w^{-1}$

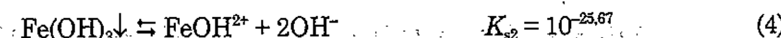


$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrows FeOH^{2+} + 2OH^-$ $\quad K_{s2} = K_{s1}{}^*\beta_1 K_w^{-1} = 10^{-25,67}$

Như vậy, thực chất trong dung dịch có 3 cân bằng:



$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad K_{s1} = 10^{-37,5}$ (1)



$Fe(OH)_3\downarrow \leftrightarrows FeOH^{2+} + 2OH^-$ $\quad K_{s2} = 10^{-25,67}$ (4)



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 1,0.10^{-14}$ (3)

Việc so sánh 3 cân bằng cho thấy cân bằng (3) là chủ yếu, nghĩa là pH của nước không bị ảnh hưởng do sự hoà tan của $Fe(OH)_3$. Ta chấp nhận:

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0.10^{-7}, \text{pH} = 7,0.$$

Từ (1) ta có: $[Fe^{3+}] = 10^{-37,5}/(10^{-7})^3 = 10^{-16,5}\,M$

Từ (4) ta có: $[FeOH^{2+}] = 10^{-25,67}/(10^{-7})^2 = 10^{-11,67}M$

Độ tan của $Fe(OH)_3$ $\quad S = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] = 10^{-16,5} + 10^{-11,67} = 10^{-11,67}M$

chính bằng nồng độ của $[FeOH^{2+}]$.

Nếu không tính đến các cân bằng (2) và (3) thì

$$S_{Fe(OH)_3} = \sqrt[4]{\frac{10^{-37,5}}{27}} \approx 10^{-9,5}$$

$[OH^-] = 3S = 3.10^{-9,5} \approx 10^{-9}M$; pH = 5,0, dung dịch bão hoà $Fe(OH)_3$ có môi trường axit là vô lí!

Ví dụ 5.10: Tính độ tan của AgI trong NH_3 1,0M.

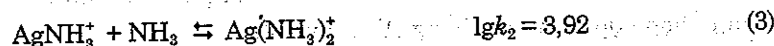
Các quá trình:



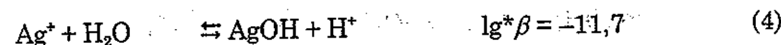
$AgI\downarrow \leftrightharpoons Ag^+ + I^-$ $\qquad K_s = 10^{-16,0}$ $\qquad$ (1)



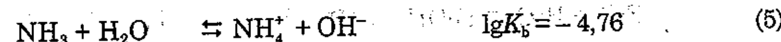
$Ag^+ + NH_3 \leftrightharpoons AgNH_3^+$ $\qquad \lg k_1 = 3,32$ $\qquad$ (2)



$AgNH_3^+ + NH_3 \leftrightharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\qquad \lg k_2 = 3,92$ $\qquad$ (3)



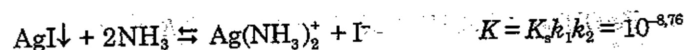
$Ag^+ + H_2O \leftrightharpoons AgOH + H^+$ $\qquad \lg{}^*\beta = -11,7$ $\qquad$ (4)



$NH_3 + H_2O \leftrightharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\qquad \lg K_b = -4,76$ $\qquad$ (5)

K_s của AgI rất bé, nồng độ NH_3 khá lớn, do đó có thể coi khi hoà tan Ag^+ sẽ chuyển thành phức có số phối trí cao nhất $Ag(NH_3)_2^+$. $^*\beta$ rất bé, có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo. K_b cũng tương đối bé, có thể coi sự proton hoá của NH_3 cũng xảy ra với mức độ không lớn.

Có thể tổ hợp các cân bằng (1), (2) và (3):



$AgI\downarrow + 2NH_3 \leftrightharpoons Ag(NH_3)_2^+ + I^-$ $\qquad K = K_s k_1 k_2 = 10^{-8,76}$

C	1,0		
[ ]	1,0 – 2S	S	S

$$\frac{S^2}{(1,0-2S)^2} = 10^{-8,76} \rightarrow \frac{S}{1,0-2S} = 10^{-4,38}$$

Với $2S \ll 1$ thì $S = 10^{-4,38} = 4,17.10^{-5}M = [Ag(NH_3)_2^+]$; $[NH_3] = 1,0\,M$.

Việc kiểm tra theo (3) cho thấy:

$$[AgNH_3^+] = k_2^{-1}[Ag(NH_3)_2^+][NH_3]^{-1} = 10^{-3,92}.4,17.10^{-5} = 5,0.10^{-9}M$$

Việc tính theo (2) cho ta:

$$[Ag^+] = k_1^{-1}[AgNH_3^+][NH_3]^{-1} = 10^{-3,32}.5,0.10^{-9} = 2,4.10^{-12}M$$

theo (5): $[OH^-] \approx \sqrt{10^{-4,76}} = 10^{-2,38} \ll [NH_3]$

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-2,38} = 10^{-11,62}M$$

Theo (4) $[AgOH] = {}^*\beta[Ag^+][H^+]^{-1} = 10^{-11,7}.2,4.10^{-12}.10^{11,62} = 10^{-11,7}M$

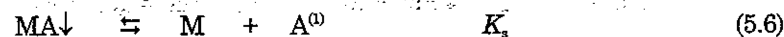
Nồng độ các dạng tồn tại của Ag^+ đều rất bé so với $Ag(NH_3)_2^+$, vì vậy các giả thuyết đã nêu ở trên là có thể chấp nhận được.

Độ tan của AgI trong NH_3 1,00M là $4,2.10^{-5}M$. AgI tan rất ít trong NH_3.

3.3. Tích số tan điều kiện

Để thuận tiện cho việc đánh giá gần đúng độ tan trong các trường hợp phức tạp có xảy ra các quá trình phụ, người ta sử dụng *tích số tan điều kiện*. Cũng như hằng số tạo thành điều kiện, tích số tan điều kiện chỉ áp dụng cho một số điều kiện thực nghiệm xác định (lực ion, pH, chất tạo phức phụ...). Tích số tan nồng độ chính là tích số tan điều kiện ở lực ion đã cho. Trong biểu thức tích số tan điều kiện, hoạt độ của các ion được thay bằng tổng nồng độ các dạng tồn tại trong dung dịch của mỗi ion.

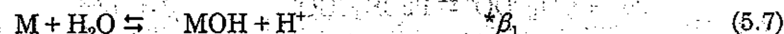
Đối với trường hợp tổng quát, đơn giản cân bằng trong dung dịch chứa kết tủa MA:



$MA\downarrow \leftrightharpoons M + A$[1] $\qquad K_s$ $\qquad$ (5.6)

Ta có các quá trình phụ:

– Tạo phức hiđroxo của M



$M + H_2O \leftrightharpoons MOH + H^+$ $\qquad {}^*\beta_1$ $\qquad$ (5.7)

– Proton hoá của A



$A + H^+ \leftrightharpoons HA$ $\qquad K_a^{-1}$ $\qquad$ (5.8)

– Tạo phức phụ của M với phối tử X



$M + X \leftrightharpoons MX$ $\qquad \beta$ $\qquad$ (5.9)

---

[1] Không ghi điện tích.

Độ tan của MA phụ thuộc pH và nồng độ chất tạo phức phụ X. Ở điều kiện cố định pH và nồng độ của X có thể tính được tích số tan điều kiện K_s':

$$K_s' = [M]'[A]' \qquad (5.10)$$

Ở đây, $[M]' = [M] + [MOH] + [MX] = [M] + {}^*\beta_1[M]h^{-1} + \beta[M][X]$ (5.11)

$$[A]' = [A] + [HA] = [A] + K_a^{-1}[A]h \qquad (5.12)$$

Tổ hợp (5.10) – (5.12) ta có

$$K_s' = [M]\,(1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + \beta[X]).\,[A]\,(1 + K_a^{-1}h)$$

hay $K_s' = K_s(1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + \beta[X])\,(1 + K_a^{-1}h)$ (5.13)

ta suy ra $K_s' = K_s\alpha_M^{-1}\alpha_A^{-1}$ (5.14)

Ở đây, $\alpha_M = (1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + \beta[X])^{-1}$ và $\alpha_A = \dfrac{K_a}{K_a + h}$

Nếu cho pH và nồng độ chất tạo phức X ta có thể đánh giá K_s' và từ đó tính độ tan của kết tủa theo ĐLTDKL áp dụng cho (5.6) dùng K_s' thay cho K_s.

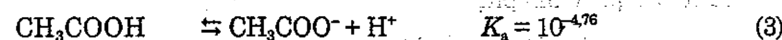
Ví dụ 5.11: Tính tích số tan điều kiện và độ tan của PbI_2 trong dung dịch CH_3COONa 1,00 *M* và CH_3COOH 1,0 M.



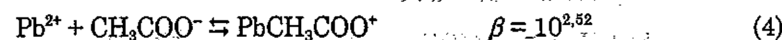
$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_s = 10^{-7,86}$ (1)



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta_1 = 10^{-7,80}$ (2)



$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ $\quad K_a = 10^{-4,76}$ (3)



$Pb^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons PbCH_3COO^+$ $\quad \beta = 10^{2,52}$ (4)

Từ (3) có thể đánh giá $pH = pK_a + \lg\dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx pK_a = 4,76$

Ở đây, $[CH_3COO^-] \approx C_{CH_3COO^-} = 1,00\,M$ và $[CH_3COOH] \approx C_{CH_3COO^-} = 1,0\,M$

$$K_s' = K_s\alpha_{Pb^{2+}}^{-1}.\alpha_{I^-}^{-2}$$

$$\alpha_{Pb^{2+}} = (1 + 10^{-7,80}.10^{4,76} + 10^{2,52}.1,0)^{-1} = 10^{-2,52}$$

14.HHPT-B

$$\alpha_{I^-} = 1$$



$$K_s' = 10^{-7,86}.10^{2,52}.1 = 10^{-5,34}$$

$K_s' > K_s$ chủ yếu là do Pb^{2+} tạo phức với CH_3COO^- làm tăng độ tan

$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_s' = 10^{-5,34}$

[ ] $\quad S' \quad 2S'$

$$(S')\,(2S')^2 = 10^{-5,34}$$

Độ tan $S' = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-5,34}}{4}} = 10^{-2,0} = 1,0.10^{-2}\,M$

$$[Pb^{2+}] = S'.\alpha_{Pb} = 1,0.10^{-2}.10^{-2,52} = 3,0.10^{-5}M$$

$$[PbCH_3COO^+] = \beta.[Pb^{2+}]\,[CH_3COO^-] = 3,0.10^{-5}.10^{2,52} \approx 0,010M.$$

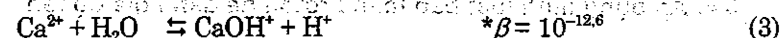
Ví dụ 5.12: Đánh giá tích số tan điều kiện và độ tan của $CaCO_3$ trong hỗn hợp NH_4Cl 1,00*M* và NH_3 1,0*M*.



$CaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_s = 10^{-8,3}$ (1)



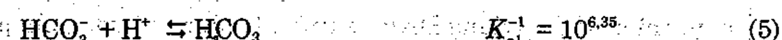
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\quad K_a = 10^{-9,24}$ (2)



$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta = 10^{-12,6}$ (3)



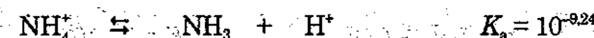
$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\quad K_{a2}^{-1} = 10^{10,33}$ (4)



$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\quad K_{a1}^{-1} = 10^{6,35}$ (5)

Ta có $K_s' = K_s\alpha_{CO_3^{2-}}^{-1}\,\alpha_{Ca^{2+}}^{-1}$

Để đánh giá α phải biết pH. Có thể đánh giá gần đúng đại lượng này dựa vào cân bằng (2)



$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\quad K_a = 10^{-9,24}$

C $\quad 1 \quad 1$

[ ] $\quad 1,0 - x \quad 1,0 + x \quad x$

$$\frac{x(1,0 + x)}{1,0 - x} = 10^{-9,24} \rightarrow x = [H^+] = 10^{-9,24}$$

$$\alpha_{Ca} = \frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1}} = \frac{1}{1 + 10^{-12,6}.10^{9,24}} = 1 \quad (7)$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-16,68}}{10^{-18,48} + 10^{-15,59} + 10^{-16,68}} = 0,075 \quad (8)$$

Từ (6), (7), (8):

$$K_s^{'} = 10^{-8,3}.(0,075)^{-1} = 10^{-7,18}$$


$CaCO_3\downarrow \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_s^{'} = 10^{-7,18}$

$[\,]'$ $\quad S' \quad S'$

$$S'^2 = K_s$$

$$S' = \sqrt{10^{-7,18}} = 10^{-3,59} = 2,6.10^{-4}M$$

$$[Ca^{2+}] = S'\alpha_{Ca^{2+}} = 2,6.10^{-4}M$$

$$[CO_3^{2-}] = S'\alpha_{CO_3^{2-}} = 2,6.10^{-4}.0,075 = 1,95.10^{-5}M$$

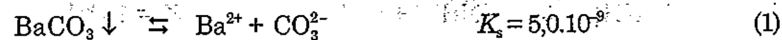
So với độ tan trong nước $S = \sqrt{K_s} = 10^{-4,15} = 7,08.10^{-5}M$ thì độ tan S' trong NH_3 và NH_4Cl (1,0 M) tăng lên nhiều, do CO_3^{2-} bị proton hoá.

3.4. Áp dụng định luật bảo toàn proton để đánh giá độ tan

★ Trong trường hợp không thể đơn giản các quá trình phụ và khi không biết các tham số của các quá trình phụ (pH, nồng độ chất tạo phức phụ) thì có thể áp dụng ĐKP để tính pH (dùng phương pháp tính lặp) và sau đó đánh giá độ tan. Dưới đây ta sẽ xét một ví dụ tương đối đơn giản để minh hoạ.

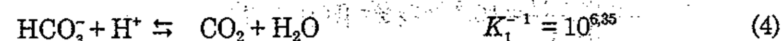
Ví dụ 5.13: Tính độ tan của $BaCO_3$ trong dung dịch bão hoà $BaCO_3$.

Các quá trình xảy ra:


$BaCO_3\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_s = 5,0.10^{-9}$ (1)


$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 1,0.10^{-14}$ (2)


$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$ $\quad K_2^{-1} = 10^{10,33}$ (3)


$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows CO_2 + H_2O$ $\quad K_1^{-1} = 10^{6,35}$ (4)

Sự proton hoá của CO_3^{2-} là đáng kể, không thể bỏ qua. Ta có thể áp dụng ĐKP với mức không là Ba^{2+}, CO_3^{2-}, H_2O

$$[H^+] = [OH^-] - [HCO_3^-] - 2\,[CO_2] \quad (5)$$

Sau khi thay $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$; $[HCO_3^-] = K_2^{-1}[CO_3^{2-}][H^+]$ và $[CO_2] = K_1^{-1}K_2^{-1}[CO_3^{2-}]h^2$ vào (5) và sau khi tổ hợp cần thiết, ta rút ra phương trình tính $h = [H^+]$ (để đơn giản ta coi các hệ số hoạt độ đều bằng 1):

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_2^{-1}[CO_3^{2-}] + 2(K_1K_2)^{-1}[CO_3^{2-}]h}} \quad (6)$$

Từ biểu thức tính độ tan ta có:

$$S = [Ba^{2+}] = C_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]$$

$$= [CO_3^{2-}]\,(1 + K_2^{-1}h + (K_1K_2)^{-1}h^2) \quad (7)$$

Suy ra $[CO_3^{2-}] = \frac{S}{1 + K_2^{-1}h + (K_1K_2)^{-1}h^2}$ (8)

Từ biểu thức tích số tan:

$$[Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = K_s \quad (9)$$

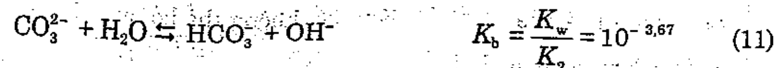
ta có biểu thức tính $[CO_3^{2-}]$:

$$[CO_3^{2-}] = \sqrt{\frac{K_s}{1 + K_2^{-1}h + K_1^{-1}K_2^{-1}h^2}} \quad (10)$$

Để tính lặp, mới đầu cần đánh giá gần đúng nồng độ CO_3^{2-}, ví dụ chỉ dựa vào cân bằng (9):

$$[CO_3^{2-}]_1 = \sqrt{K_s} = 7,1.10^{-5}M \quad (11)$$

Tính gần đúng nồng độ ion $[H^+]$ ví dụ, theo cân bằng proton hoá nấc thứ nhất của CO_3^{2-}:



$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_2} = 10^{-3,67} \qquad (11)$$

C $\quad 7{,}1.10^{-5}$

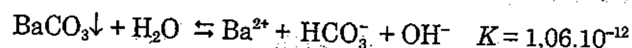
$[\,]$ $\quad (7{,}1.10^{-5} - x) \qquad x \qquad x$

$$\rightarrow x = [OH^-]_1 = 1{,}23.10^{-4}M \rightarrow h_1 = 8{,}1.10^{-11}M \qquad (12)$$

Sử dụng các giá trị $[CO_3^{2-}]_1 \approx 7{,}0.10^{-5}$ và $h_1 \approx 1.10^{-10}$ vào biểu thức (6) ta tính được h_2. Thay giá trị h_2 tính được vào (10) cho phép tính $[CO_3^{2-}]_2$ chính xác hơn và việc tính lặp được tiếp tục cho đến khi thu được kết quả hội tụ với sai số cho phép. Độ tan được tính theo (7).

Với sai số cỡ 4% chỉ cần 2 lần tính lặp là đủ và độ tan $S = 1{,}29.10^{-4}\,M$.

Chú ý rằng, nếu tính gần đúng bằng cách tổ hợp (1), (2) và (3):



$$BaCO_3\downarrow + H_2O \leftrightarrows Ba^{2+} + HCO_3^- + OH^- \qquad K = 1{,}06.10^{-12}$$

$[\,]$ $\qquad S \qquad S \qquad S$

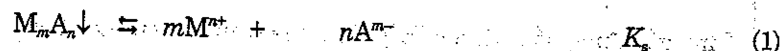
$$S_0 = \sqrt[3]{1{,}06.10^{-12}} = 1{,}02.10^{-4}\,M.$$

Đại lượng S_0 có thể coi là gần đúng vì khác với S đến 1,3 lần.

§2. SỰ KẾT TỦA CÁC CHẤT ÍT TAN TỪ DUNG DỊCH QUÁ BÃO HOÀ

1. ĐIỀU KIỆN XUẤT HIỆN KẾT TỦA

Điều kiện cần để có kết tủa xuất hiện là phải tạo được dung dịch quá bão hoà, nghĩa là *tích số ion phải vượt quá tích số tan*. Chú ý rằng biểu thức tích số ion cũng đồng nhất với biểu thức tích số tan, nhưng thay cho nồng độ cân bằng phải dùng nồng độ trước khi xảy ra quá trình kết tủa.



$$M_mA_n\downarrow \leftrightarrows mM^{n+} + nA^{m-} \qquad K_s \qquad (1)$$

Điều kiện xuất hiện kết tủa phải là:

$$C_M^m C_A^n > K_{s(M_mA_n)} \qquad (2)$$

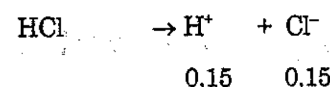
Ví dụ, để có kết tủa $Fe(OH)_3$: $C_{Fe^{3+}}.C_{OH^-}^3 > K_{s(Fe(OH)_3)}$

để có kết tủa $MgNH_4PO_4$: $C_{Mg^{2+}}.C_{NH_4^+}.C_{PO_4^{3-}} > K_{s(MgNH_4PO_4)}$

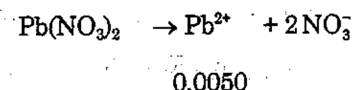
Ví dụ 5.14: Trộn 1,0 *ml* HCl 0,30 *M* với 1,0 *ml* $Pb(NO_3)_2$ 0,010 *M*. Có kết tủa $PbCl_2$ tách ra không ?

Nồng độ của các chất sau khi trộn:

$C_{HCl} = 0{,}30/2 = 0{,}15M$; $C_{Pb(NO_3)_2} = 0{,}010/2 = 0{,}0050M$



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$\qquad 0{,}15 \quad 0{,}15$$



$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$$
$$\qquad 0{,}0050$$

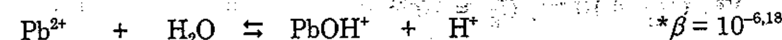


$$Pb^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrows PbCl_2\downarrow$$

Điều kiện xuất hiện kết tủa $PbCl_2$:

$$C_{Pb^{2+}}.C_{Cl^-}^2 > K_{s(PbCl_2)}$$

Kiểm tra sự tạo phức hiđroxo:



$$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-6,18}$$

C^0 $\quad 5.10^{-3} \qquad\qquad 1{,}5.10^{-1}$

C $\quad 5.10^{-3} - x \qquad x \qquad (1{,}5.10^{-1} + x)$

$$\frac{x(1{,}5.10^{-1} + x)}{(5.10^{-3} - x)} = 10^{-6,18}$$

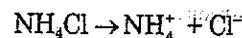
$$\text{Với } x << 5.10^{-3} \rightarrow x = \frac{5.10^{-3}.10^{-6,18}}{1{,}5.10^{-1}} = 2{,}2.10^{-8} << 5.10^{-3}$$

$C_{Pb^{2+}} = 5.10^{-3} - x = 5.10^{-3}$ (sự tạo phức hiđroxo là không đáng kể)

Tích số ion: $C_{Pb^{2+}}.C_{Cl^-}^2 = 5.10^{-3}.(1{,}5.10^{-1})^2 = 1{,}1.10^{-4} > K_{s(PbCl_2)}(1{,}6.10^{-5})$

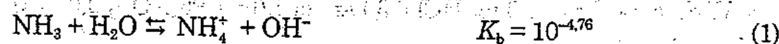
Kết luận: Kết tủa $PbCl_2$ có khả năng xuất hiện.

Ví dụ 5.15: Trộn 1,0 *ml* $MgCl_2$ 0,0200 *M* với 1,0 *ml* hỗn hợp NH_3 2,00 *M* + NH_4Cl 2,0 M. Có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện hay không ?

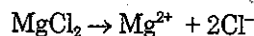


$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

1,0

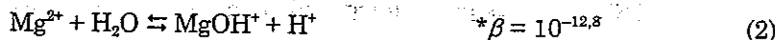


$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76} \qquad (1)$$



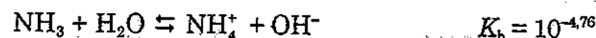
$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

0,010



$$Mg^{2+} + H_2O \leftrightarrows MgOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-12,8} \qquad (2)$$

Tính C_{OH^-} theo (1)



$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

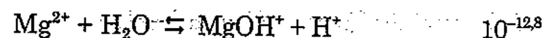
C^0 1,0 1,0

1,0 − x 1,0 + x x

$$\frac{x(1,0+x)}{1,0-x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 10^{-4,76}$$

Vậy $C_{OH^-} = 10^{-4,76}$, $C_{H^+} = 10^{-9,24}$

Từ (2):



$$Mg^{2+} + H_2O \leftrightarrows MgOH^+ + H^+ \qquad 10^{-12,8}$$

C^0 0,010

C 0,01 − y y $10^{-9,24}$

$$\frac{y(10^{-9,24})}{0,010-y} = 10^{-12,8}$$

với $y << 0,01 \rightarrow y = 2,7.10^{-6} << 0,010 \rightarrow C_{Mg^{2+}} = 0,010$

Điều kiện kết tủa: $C_{Mg^{2+}}.C^2_{OH^-} = 10^{-2}.(10^{-4,76})^2 = 10^{-11,52} < 10^{-10,9}$

Kết luận: Không có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện.

2. SỰ KẾT TỦA HOÀN TOÀN

Để tách một ion nào đó ra khỏi dung dịch, người ta thường chọn thuốc thử thích hợp để tách ion đó dưới dạng kết tủa. Phép tách kết tủa được coi là hoàn toàn nếu nồng độ của ion còn lại trong dung dịch sau khi tách không còn gây cản trở đến các phản ứng được thực hiện trong quy trình phân tích về sau, hoặc khi lượng còn lại của ion đó nằm trong phạm vi sai số của phép phân tích định lượng. Thông thường, đối với phân tích hoá học người ta chấp nhận có thể coi phép làm kết tủa đã hoàn toàn khi nồng độ của ion còn lại $C \leq 10^{-5} - 10^{-6}M$.

3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN VIỆC LÀM KẾT TỦA HOÀN TOÀN

3.1. Ảnh hưởng của lượng dư thuốc thử

Yếu tố quan trọng nhất quyết định đến việc làm kết tủa hoàn toàn là lượng dư thuốc thử. Lượng dư thuốc thử có thể gây ra các hiệu ứng sau:

– *Hiệu ứng làm giảm độ tan do có mặt ion cùng loại với ion của kết tủa.* Từ cân bằng (5.2) ta thấy khi tăng nồng độ của A^{m-} (hoặc M^{n+}) thì cân bằng chuyển dịch sang trái và độ tan của kết tủa M_mA_n giảm. Như vậy, việc làm kết tủa A^{m-} (hoặc M^{n+}) sẽ hoàn toàn hơn. Chẳng hạn, khi thêm dư ion SO_4^{2-} vào dung dịch Ba^{2+} việc làm kết tủa Ba^{2+} dưới dạng $BaSO_4$ sẽ hoàn toàn hơn.

– *Hiệu ứng lực ion có khuynh hướng làm tăng độ tan.* Khi thêm dư thuốc thử thì lực ion tăng, trong đa số trường hợp làm giảm hệ số hoạt độ ion. Từ biểu thức (5.4) ta thấy K_s^c sẽ tăng khi hệ số hoạt độ giảm và độ tan cũng tăng.

– *Hiệu ứng pha loãng.* Khi thêm dư thuốc thử thì đồng thời thể tích dung dịch tăng và do đó lượng ion nằm cân bằng với tướng rắn trong dung dịch bão hoà cũng tăng lên.

– Trong nhiều trường hợp *thuốc thử dư phản ứng hoá học với kết tủa,* do sự tạo phức của ion kim loại với thuốc thử dư, do sự tạo thành các hiđroxit lưỡng tính của các ion kim loại tan được trong thuốc thử dư, v.v...

Xét lần lượt các trường hợp thường xảy ra:

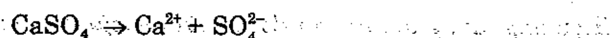
a. Thuốc thử dư không phản ứng với kết tủa

Ở đây thuốc thử gây ra 3 hiệu ứng đầu tiên, trong đó hiệu ứng thứ nhất là quan trọng. Thông thường dung dịch thuốc thử làm kết tủa bao giờ cũng có nồng độ lớn hơn rất nhiều lần so với nồng độ ion bị kết tủa, phổ biến là gấp đến vài chục lần. Phép tính toán cho thấy trong trường hợp này phép làm kết tủa là tối ưu, nghĩa là lượng ion còn lại sau khi kết tủa là bé nhất sẽ xảy ra khi ta chọn tỉ lệ thể tích thuốc thử và thể tích dung dịch chứa ion bị kết tủa theo đúng tỉ lệ hệ số hợp thức trong phương trình phản ứng kết tủa.

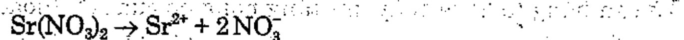
Ví dụ 5.16: Hãy dự đoán hiện tượng xảy ra khi ta trộn *V ml* dung dịch bão hoà $CaSO_4$ có độ tan $1{,}47.10^{-2}M$ với 1 *ml* $Sr(NO_3)_2$ $6.10^{-4}M$ và HCl 0,057*M*. Hãy xét lần lượt với các thể tích *V* khác nhau:

a) 1,0 *ml*; b) 5,0 *ml*; c) 0,2 *ml*.

Khi trộn 2 dung dịch:



$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$



$$Sr(NO_3)_2 \rightarrow Sr^{2+} + 2NO_3^-$$



Phản ứng $\quad Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$

Điều kiện xuất hiện kết tủa $SrSO_4$:

$$C_{Sr^{2+}}.C_{SO_4^{2-}} > K^c_{s(SrSO_4)}$$

Cần đánh giá $K_s^c = K f_{Sr^{2+}}^{-1} f_{SO_4^{2-}}^{-1}$

Lực ion của dung dịch bão hoà $CaSO_4$:

$$I = \frac{1}{2}([Ca^{2+}].2^2 + [SO_4^{2-}].2^2) = \frac{1}{2}(2.4.1{,}47.10^{-2}) = 0{,}059$$

Lực ion của dung dịch $Sr(NO_3)_2$:

$$I = \frac{1}{2}(2^2.[Sr^{2+}] + [NO_3^-] + [H^+] + [Cl^-]) =$$

$$= \frac{1}{2}(4.6.10^{-4} + 2.6.10^{-4} + 2.0{,}057) = 0{,}059$$

Hai dung dịch có lực ion như nhau, nên khi trộn chúng theo bất cứ tỉ lệ thể tích nào, cuối cùng ta vẫn được dung dịch có lực ion không đổi. Theo (1.23) ta có:

$$\lg f_{II} = -0{,}5.4.\left(\frac{\sqrt{0{,}059}}{1+\sqrt{0{,}059}} - 0{,}2.0{,}059\right) = -0{,}367$$

$$f_{II} = 0{,}43 = f_{Sr^{2+}} = f_{SO_4^{2-}}\ ;\ K_s^c = \frac{K_s}{f_{II}^2} = \frac{3{,}5.10^{-7}}{(0{,}43)^2} = 1{,}9.10^{-6}$$

a) Thêm 1 *ml* ($V_{SO_4^{2-}} : V_{Sr^{2+}} = 1:1$)

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{1{,}47.10^{-2}}{2}\ ;\ C_{Sr^{2+}} = \frac{6.10^{-4}}{2}$$

$$C_{Sr^{2+}}.C_{SO_4^{2-}} = \frac{1{,}47.6.10^{-6}}{4} = 2{,}2.10^{-6} > K_s^c \rightarrow \text{có kết tủa } SrSO_4$$

b) Thêm 5 *ml* ($V_{SO_4^{2-}} : V_{Sr^{2+}} = 5:1$)

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{1{,}47.10^{-2}.5}{6}\ ;\ C_{Sr^{2+}} = \frac{6.10^{-4}}{6}$$

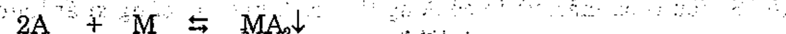
$$C_{Sr^{2+}}.C_{SO_4^{2-}} = \frac{1{,}47.5.6}{36}10^{-6} = 1{,}22.10^{-6} < K_s^c \rightarrow \text{không có kết tủa}$$

c) Thêm 0,2 *ml* (tỉ lệ $V_{SO_4^{2-}} : V_{Sr^{2+}} = 1:5$)

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{1{,}47.10^{-2}.0{,}2}{1{,}2} = 2{,}45.10^{-3}M\ ;\ C_{Sr^{2+}} = \frac{6.10^{-4}.1}{1{,}2} = 5.10^{-4}M$$

$$C_{SO_4^{2-}}.C_{Sr^{2+}} = 5.2{,}45.10^{-7} = 1{,}22.10^{-6} < K_s^c \rightarrow \text{không có kết tủa } SrSO_4 \text{ xuất hiện.}$$

Trong trường hợp tổng quát khi $C_A >> C_M$, đối với phản ứng



$$2A + M \leftrightarrows MA_2\downarrow$$

thì tỉ lệ thể tích tối ưu $V_A/V_M = 2$.

Đối với phản ứng $\quad 2A + 3M \leftrightarrows M_3A_2\downarrow \quad\quad V_A/V_M = 2/3$ v.v...

b. Thuốc thử làm kết tủa được một số ion. Sự kết tủa phân đoạn

Trong trường hợp cùng một thuốc thử có thể tạo được kết tủa với hai ion cùng có mặt thì việc tách hoàn toàn một ion nào đó phụ thuộc vào quan hệ nồng độ của hai ion có mặt và quan hệ giữa tích số tan hai kết tủa tạo thành giữa các ion này với thuốc thử.

Chẳng hạn, khi thêm thuốc thử A vào dung dịch chứa các ion M và N[1], có khả năng tạo kết tủa với A:



$$mM + pA \rightleftarrows M_mA_p \qquad (K_{s1})^{-1} \qquad (5.15)$$



$$nN + qA \rightleftarrows N_nA_q \qquad (K_{s2})^{-1} \qquad (5.16)$$

Điều kiện để có các kết tủa M_mA_p và N_nA_q xuất hiện:

$$C_M^m C_A^p > K_{s1} \qquad (5.17)$$

$$C_N^n C_A^q > K_{s2} \qquad (5.18)$$

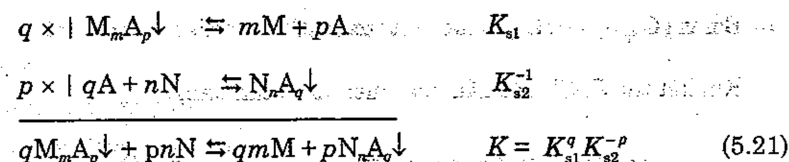
Từ (5.17): $$(C_A)_1 > \sqrt[p]{\frac{K_{s1}}{C_M^m}} \qquad (5.19)$$

Từ (5.18): $$(C_A)_2 > \sqrt[q]{\frac{K_{s2}}{C_N^n}} \qquad (5.20)$$

Tuỳ theo quan hệ giữa $(C_A)_1$ và $(C_A)_2$ mà thứ tự xuất hiện các kết tủa sẽ khác nhau. Chẳng hạn, nếu $(C_A)_1 << (C_A)_2$ thì khi thêm rất chậm thuốc thử A vào dung dịch hỗn hợp M và N thì mới đầu phải có kết tủa M_mA_p xuất hiện vì lượng thuốc thử tối thiểu cần để có kết tủa M_mA_p ít hơn lượng cần để có kết tủa N_nA_q xuất hiện. Trong quá trình xảy ra sự kết tủa M_mA_p lượng thuốc thử tăng dần nên đến một thời điểm nào đó cả hai hệ thức (5.17) và (5.18) đều thoả mãn và ta có đồng thời cả 2 kết tủa cùng xuất hiện.

Lúc đó ta có cân bằng:

[1] Không ghi điện tích các ion.



$$q \times |\ M_mA_p\downarrow \rightleftarrows mM + pA \qquad K_{s1}$$

$$p \times |\ qA + nN \rightleftarrows N_nA_q\downarrow \qquad K_{s2}^{-1}$$

$$qM_mA_p\downarrow + pnN \rightleftarrows qmM + pN_nA_q\downarrow \qquad K = K_{s1}^q K_{s2}^{-p} \qquad (5.21)$$

Biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho (5.21):

$$\frac{[M]^{qm}}{[N]^{pn}} = \frac{K_{s1}^q}{K_{s2}^p} \qquad (5.22)$$

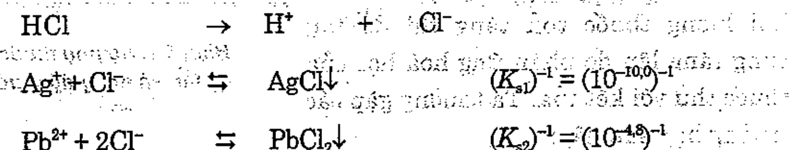
Nếu cho $[N] = C_N$ thì từ (5. 22) ta dễ dàng tính được nồng độ của [M] lúc kết tủa N_nA_q bắt đầu xuất hiện.

Trong trường hợp $q = p = m = n = 1$ thì:

$$[M] = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} C_N \qquad (5.23)$$

Nồng độ [M] còn lại phụ thuộc tỉ số $\frac{K_{s1}}{K_{s2}}$ và nồng độ C_N. Tỉ số này càng bé, nghĩa là kết tủa của ion cần tách càng ít tan so với kết tủa của ion thứ hai và nồng độ ban đầu của ion thứ hai càng bé thì khả năng tách ion thứ nhất M khi có mặt ion thứ hai N bằng thuốc thử làm kết tủa A càng thuận lợi, nghĩa là phép tách càng hoàn toàn.

Ví dụ 5.17: Hãy đánh giá khả năng tách hoàn toàn ion Ag^+ ra khỏi ion Pb^{2+} bằng thuốc thử HCl. Cho $C_{Ag^+} = 1{,}0.10^{-3} M$, $C_{Pb^{2+}} = 0{,}10 M$.



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow \qquad (K_{s1})^{-1} = (10^{-10,0})^{-1}$$

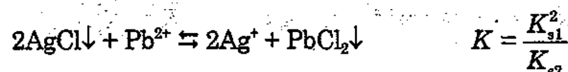
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_2\downarrow \qquad (K_{s2})^{-1} = (10^{-4,8})^{-1}$$

Điều kiện kết tủa AgCl: $(C_{Cl^-})_1 > \frac{K_{s1}}{C_{Ag^+}} = \frac{10^{-10,0}}{10^{-3}} = 10^{-7,0}$

Điều kiện kết tủa $PbCl_2$: $(C_{Cl^-})_2 > \sqrt{\frac{K_{s2}}{C_{Pb^{2+}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,8}}{0{,}10}} = 10^{-1,9}$

Bởi vì $(C_{Cl^-})_1 << (C_{Cl^-})_2$ nên kết tủa AgCl xuất hiện trước.

Khi kết tủa $PbCl_2$ bắt đầu xuất hiện ta có cân bằng:



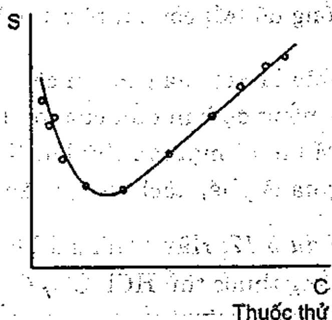
$$2AgCl\downarrow + Pb^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + PbCl_2\downarrow \qquad K = \frac{K_{s1}^2}{K_{s2}}$$

$$\frac{[Ag^+]^2}{[Pb^{2+}]} = \frac{K_{s1}^2}{K_{s2}} = \frac{10^{-20,0}}{10^{-4,8}} = 10^{-15,2}$$

Khi $[Pb^{2+}] = C_{Pb^{2+}} = 0,100\,M$ thì $[Ag^+] = \sqrt{10^{-16,2}} = 10^{-8,1} << 10^{-6}M$, nghĩa là Ag^+ đã bị kết tủa hoàn toàn dưới dạng AgCl khi kết tủa $PbCl_2$ bắt đầu xuất hiện. Nói cách khác, có khả năng tách hoàn toàn Pb^{2+} ra khỏi Ag^+ bằng HCl.

c. Thuốc thử dư phản ứng với kết tủa

Thuốc thử dư phản ứng với kết tủa làm tăng độ tan của kết tủa. Điều này xảy ra khi ion kim loại tạo được phức chất tan với thuốc thử (trong đó có phức hiđroxo). Trong trường hợp này, đường cong phụ thuộc giữa độ tan với lượng dư thuốc thử thường đi qua cực tiểu: mới đầu khi tăng nồng độ thuốc thử độ tan giảm do hiệu ứng ion cùng loại. Sau đó khi lượng thuốc thử tăng thì độ tan cũng tăng lên do phản ứng hoá học của thuốc thử với kết tủa. Ta thường gặp các trường hợp sau đây:



Hình 5.1. Sự phụ thuộc giữa độ tan và nồng độ thuốc thử

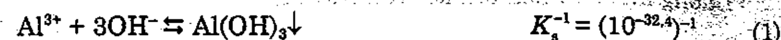
– *Kết tủa các ion kim loại tạo hiđroxit lưỡng tính* bằng kiềm (ví dụ Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, v.v...).

Trong trường hợp này chỉ nên dùng bazơ yếu làm thuốc thử (ví dụ NH_3, piriđin C_5H_5N) không thể dùng kiềm mạnh, vì chỉ một lượng dư nhỏ của thuốc thử sẽ làm tăng độ tan kết tủa. Ta có thể tính được lượng thuốc thử để thu được độ tan tối thiểu từ biểu thức độ tan.

Ví dụ 5.18: Đánh giá khả năng làm kết tủa $Al(OH)_3$ từ dung dịch $AlCl_3$ bằng NaOH.

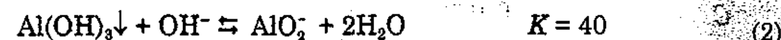
Các quá trình xảy ra:

– Quá trình kết tủa $Al(OH)_3$:



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow \qquad K_s^{-1} = (10^{-32,4})^{-1} \qquad (1)$$

– Quá trình hoà tan $Al(OH)_3$ trong NaOH:



$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O \qquad K = 40 \qquad (2)$$

Độ tan của $Al(OH)_3$:

$$S = [Al^{3+}] + [AlO_2^-] \qquad (3)$$

Thay $[Al^{3+}] = K_s/[OH^-]^3$ và $[AlO_2^-] = K[OH^-]$ (4)

vào (3) ta có: $S = \dfrac{K_s}{[OH^-]^3} + K[OH^-]$ (5)

Phân tích phương trình (5) ta thấy mới đầu khi nồng độ thuốc thử rất bé thì số hạng thứ nhất vế phải đóng vai trò quyết định độ tan: $[OH^-]$ tăng S giảm. Khi nồng độ OH^- tăng lên đến một mức độ nào đó thì số hạng thứ hai quyết định độ tan: $[OH^-]$ tăng, S tăng.

★ Lấy vi phân phương trình (5) ta có:

$$\frac{dS}{d[OH^-]} = -\frac{3K_s}{[OH^-]^4} + K \qquad (6)$$

Độ tan đạt giá trị cực tiểu khi $\dfrac{dS}{d[OH^-]} = 0$. Từ (6) ta tính ra:

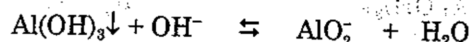
$$[OH^-]_{min} = \sqrt[4]{\frac{3K_s}{K}} \qquad (7)$$

Thay các giá trị của K_s, K vào (7) ta tính ra: $[OH^-]_{min} = 5,23.10^{-9}\,M$ và dùng đại lượng này ta tính ra $S_{min} = 2,8.10^{-7}\,mol/l$. Lượng $Al(OH)_3$ tương ứng với độ tan trên là $2,2.10^{-5}\,g/l$ là có thể chấp nhận được trong các mục đích thông thường. Tuy vậy để thiết lập được điều kiện trên là vô cùng khó khăn. Chẳng hạn, khi làm kết tủa từ dung dịch $Al(NO_3)_3$ 0,0100 M bằng dung dịch NaOH 0,20 M, nếu coi thể tích cuối cùng của hỗn hợp là 1 ml và nếu ta cho dư 1 giọt NaOH ($V = 0,03\,ml$), lúc đó

$$C_{OH^-} = \frac{3.10^{-2}.0,2}{1} = 6.10^{-3}M$$

vượt quá xa $[OH^-]_{min}$!

Lượng kiềm dư hoà tan kết tủa $Al(OH)_3$:



$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \leftrightarrows AlO_2^- + H_2O$$

C $\quad 6.10^{-3}$

[ ] $\quad 6.10^{-3} - x \quad x$

$$\frac{x}{6.10^{-3} - x} = 40 \rightarrow x = 5,85.10^{-3}M$$

Có thể coi $S \approx [AlO_2^-] = 5,85.10^{-3}M$ gấp 20000 lần độ tan tối thiểu! Nếu coi toàn bộ lượng Al^{3+} đã chuyển vào kết tủa thì độ tan này chiếm tỉ lệ:

$$\frac{5,85.10^{-3}.10^2}{10^{-2}} = 58,5\% \text{ lượng } Al(OH)_3 \text{ đã có !}$$

Trong trường hợp này nếu dùng NH_3 dư thì việc tính toán như trên cho thấy nếu cho dư 1 giọt (0,03 *ml*) NH_3 0,20*M* và thể tích cuối cùng của hỗn hợp là 3 *ml* thì độ tan của $Al(OH)_3$ lúc đó là $4,8.10^{-5}$*mol/l*, chiếm 0,48% lượng kết tủa theo tính toán lí thuyết.

– *Kết tủa tan trong thuốc thử do tạo phức:*

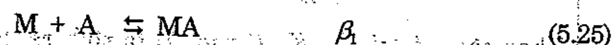
Trong trường hợp đơn giản khi cho thuốc thử A tác dụng với ion kim loại M có xảy ra các quá trình sau:

tạo kết tủa MA:

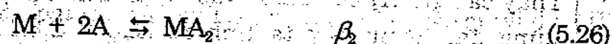


$$M + A \leftrightarrows MA\downarrow$$

tạo phức chất giữa M và A:

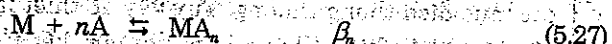


$$M + A \leftrightarrows MA \qquad \beta_1 \qquad (5.25)$$



$$M + 2A \leftrightarrows MA_2 \qquad \beta_2 \qquad (5.26)$$

$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$



$$M + nA \leftrightarrows MA_n \qquad \beta_n \qquad (5.27)$$

Nếu không tính đến sự tạo phức hiđroxo của M và sự proton hoá của A thì độ tan S được tính theo:

$$S = [M] + [MA] + [MA_2] + \ldots + [MA_n] \qquad (5.28)$$

$$S = [M] + \beta_1[M][A] + \beta_2[M][A][A] + \ldots + \beta_n[M][A][A]^{n-1} \qquad (5.29)$$

vì $[M][A] = K_s$ nên $[MA] = \beta_1 K_s = \text{const} \qquad (5.30)$

Như vậy nồng độ phức chất [MA] trong dung dịch là một đại lượng hằng định và được gọi là *độ tan riêng* S^0.

Tổ hợp (5.29) với (5.30) và thay $[M] = \frac{K_s}{[A]}$ ta được:

$$S = \frac{K_s}{[A]} + \beta_1 K_s + \beta_2 K_s[A] + \ldots + \beta_n K_s[A]^{n-1} \qquad (5.31)$$

Sau khi tổ hợp ta có:

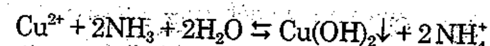
$$S = K_s\left(\frac{1}{[A]} + \beta_1 + \beta_2[A] + \ldots + \beta_n[A]^{n-1}\right) \qquad (5.32)$$

Từ (5.32) ta thấy mới đầu khi tăng [A] thì số hạng đầu quyết định độ tan, do đó khi tăng [A] thì S giảm. Sau đó, khi tăng [A] thì các số hạng sau đóng vai trò quyết định và S tăng theo [A] (xem đồ thị trên hình 5.1). Để tính độ tan tối thiểu ta lấy vi phân (5.32) và cho triệt tiêu để tìm ra $[A]_{min}$ và sau đó tính S_{min} như đã làm trong ví dụ (5.19).

Một số ví dụ thường gặp khi kết tủa tan trong thuốc thử dư do tạo phức:

– Kết tủa các hiđroxit kim loại tan trong NH_3 do tạo được phức chất amin (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+).

Ở đây mới đầu có kết tủa hiđroxit:

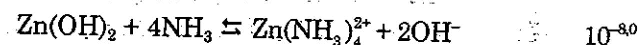


$$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

sau đó hiđroxit tan trong NH_3 dư do tạo phức. Ví dụ,



$$Cu(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \qquad 10^{-7,77}$$



$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \qquad 10^{-8,0}$$



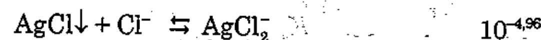
$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \leftrightarrows Ni(NH_3)_6^{2+} + 2OH^- \qquad 10^{-6,69}$$

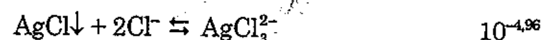
v.v...

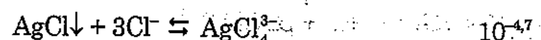
Vì vậy, muốn tách các ion này dưới dạng hiđroxit thì nên dùng NaOH, mà không dùng NH_3.

– Các kết tủa halogenua, xianua, thioxianat của một số kim loại (Ag^+, Pb^{2+}, Cu^+ v.v...) tan trong thuốc thử do tạo phức:

Ví dụ, AgCl ($K_s = 10^{-10,0}$) tan ít nhiều trong HCl đặc:


$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^- \qquad 10^{-4,96}$$

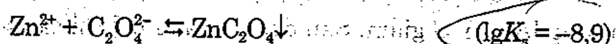

$$AgCl\downarrow + 2Cl^- \rightleftarrows AgCl_3^{2-} \qquad 10^{-4,96}$$

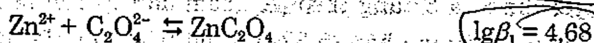

$$AgCl\downarrow + 3Cl^- \rightleftarrows AgCl_4^{3-} \qquad 10^{-4,7}$$

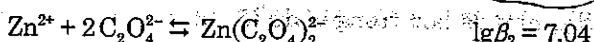
AgCN ($K_s = 10^{-16,0}$) tan mạnh trong KCN dư:


$$AgCN\downarrow + CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- \qquad 10^{5,1}$$

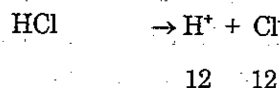
– *Các oxalat ít tan của nhiều kim loại* (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, v.v...) tan trong thuốc thử dư:

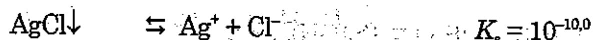

$$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows ZnC_2O_4\downarrow \qquad (\lg K_s = -8,9)$$

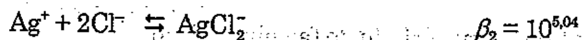

$$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows ZnC_2O_4 \qquad \lg\beta_1 = 4,68$$


$$Zn^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Zn(C_2O_4)_2^{2-} \qquad \lg\beta_2 = 7,04$$

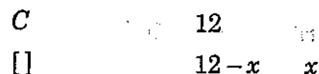
Ví dụ 5.19: Tính độ tan của AgCl trong HCl 12*M*.


$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$\qquad 12 \quad 12$$


$$AgCl\downarrow \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = 10^{-10,0}$$


$$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^- \qquad \beta_2 = 10^{5,04}$$


$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^- \qquad K = K_s\beta_2 = 10^{-4,96}$$

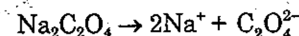

C $\quad 12$

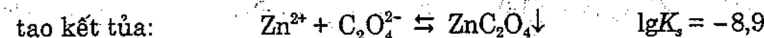
$[\;]$ $\quad 12 - x \quad x$

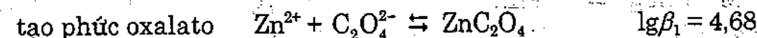
$$\frac{x}{12-x} = 10^{-4,96} \rightarrow x = 1,3.10^{-4}\,M$$

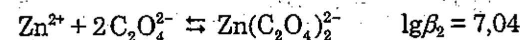
Ví dụ 5.20: Có khả năng làm kết tủa hoàn toàn ion Zn^{2+} bằng $Na_2C_2O_4$ được không?

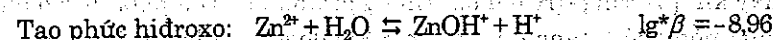
Các quá trình xảy ra:


$$Na_2C_2O_4 \rightarrow 2Na^+ + C_2O_4^{2-}$$


tạo kết tủa: $Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows ZnC_2O_4\downarrow \qquad \lg K_s = -8,9$


tạo phức oxalato $Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows ZnC_2O_4 \qquad \lg\beta_1 = 4,68$


$$Zn^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftarrows Zn(C_2O_4)_2^{2-} \qquad \lg\beta_2 = 7,04$$


Tạo phức hiđroxo: $Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+ \qquad \lg{}^*\beta = -8,96$

Độ tan của ZnC_2O_4:

$$S = [Zn^{2+}] + [ZnC_2O_4] + [Zn(C_2O_4)_2^{2-}] + [ZnOH^+]$$

$$S = [Zn^{2+}] + \beta_1[Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}] + [Zn(C_2O_4)_2^{2-}] + [ZnOH^+]$$

$$S = [Zn^{2+}] + \beta_1K_s + [Zn(C_2O_4)_2^{2-}] + [ZnOH^+] > \beta_1K_s\ (10^{-4,22})$$

$$S > 10^{-4,22} >> 10^{-6}.$$

Như vậy không thể làm kết tủa hoàn toàn ion Zn^{2+} bằng $Na_2C_2O_4$ được, vì chỉ riêng nồng độ phức chất ZnC_2O_4 có mặt trong dung dịch đã vượt quá giới hạn cho phép của nồng độ ion Zn^{2+} trong điều kiện đã được coi là kết tủa hoàn toàn ($10^{-6}M$).

3.2. Ảnh hưởng của pH

Như đã thấy ở trên, pH đóng vai trò quan trọng khi đánh giá độ tan. Ảnh hưởng của pH thể hiện như sau:

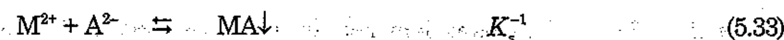
– pH ảnh hưởng đến độ tan do sự tạo phức hiđroxo của các ion kim loại.

– pH ảnh hưởng đến độ tan do sự proton hoá anion của kết tủa là bazơ yếu.

– pH ảnh hưởng đến quá trình tạo phức giữa ion kim loại với phối tử tạo phức phụ L do đó ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa.

Đối với trường hợp đơn giản [(1)] của việc làm kết tủa MA:

(1) Không xét đến sự tạo phức giữa M và A.



$$M^{2+} + A^{2-} \leftrightarrows MA\downarrow \qquad K_s^{-1} \qquad (5.33)$$



$$M^{2+} + H_2O \leftrightarrows MOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_1 \qquad (5.34)$$



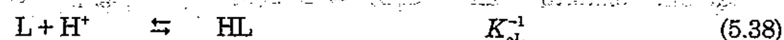
$$A^{2-} + H^+ \leftrightarrows HA^- \qquad K_{a2}^{-1} \qquad (5.35)$$



$$HA^- + H^+ \leftrightarrows H_2A \qquad K_{a1}^{-1} \qquad (5.36)$$



$$M^{2+} + nL_{(2)} \leftrightarrows ML_n \qquad \beta_n \qquad (5.37)$$



$$L + H^+ \leftrightarrows HL \qquad K_{aL}^{-1} \qquad (5.38)$$

Ta thấy khi pH tăng ($[H^+]$ giảm) thì sự proton hoá của phối tử tạo phức phụ L giảm, nồng độ L tăng (quá trình 5.38) do đó cân bằng (5.37) chuyển dịch sang phải.

Cũng vậy, do $[H^+]$ giảm, sự tạo phức hiđroxo của M^{2+} tăng, cân bằng (5.34) chuyển dịch sang phải. Các yếu tố này làm cho độ tan tăng. Mặt khác, khi pH tăng thì sự proton hoá của ion A^{2-} giảm, các cân bằng (5.35) và (5.36) chuyển dịch sang trái và độ tan giảm.

Như đã thấy trong các ví dụ (5.10), (5.11), để đánh giá ảnh hưởng tổng hợp của pH, tốt nhất là tính tích số tan điều kiện K_s'

$$K_s' = [M^{2+}]'\,[A^{2-}]' = K_s \alpha_M^{-1} \alpha_A^{-1} \qquad (5.39)$$

Ở đây $\alpha_M = (1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + \beta_n [L]^n)^{-1}$ (5.40)

Trong trường hợp $C_L >> [M^{2+}]$ thì có thể coi:

$$[L] \approx C_L \frac{K_{aL}}{K_{aL} + h} \qquad (5.41)$$

$$\alpha_A = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \qquad (5.42)$$

Từ biểu thức (5.40) ta thấy khi pH tăng ($[H^+]$ giảm), α_M giảm, K_s' tăng. Từ (5.42) ta thấy ngược lại khi $[H^+]$ giảm thì α_A tăng, K_s' giảm.

Các biểu thức (5.39) – (5.42) cho phép ta đánh giá độ tan khi biết pH.

---

(2) Không ghi điện tích của L và phức ML_n.

Ngược lại ta cũng có thể đánh giá pH sao cho độ tan đạt được giá trị mong muốn (ví dụ, khi kết tủa hoàn toàn ion kim loại, khi bắt đầu xảy ra sự kết tủa).

Ta hãy xét một số trường hợp qua các ví dụ cụ thể.

Ví dụ 5.21: Xét ảnh hưởng của pH tới sự kết tủa các hiđroxit kim loại: Ta hãy xét ảnh hưởng của pH tới độ tan của $Al(OH)_3$.

Như đã xét trong ví dụ (5.18), ở đây ion OH^- là thuốc thử làm kết tủa, do đó ảnh hưởng của pH là ảnh hưởng trực tiếp. Để thấy rõ hơn điều này, ta xét lại ví dụ (5.18) bằng cách thiết lập quan hệ giữa độ tan và pH. Từ biểu thức (5) ví dụ (5.18) ta có:

$$S = \frac{K_s}{(K_w/h)^3} + K\frac{K_w}{h} \qquad (1)$$

Suy ra $\quad S = \frac{K_s}{K_w^3} 10^{-3pH} + KK_w 10^{pH}$ (2)

Thay các số liệu bằng số vào ta có:

$$S = 10^{10-3pH} + 10^{pH-12,4} \qquad (3)$$

Từ (3) ta thấy ở pH bé, số hạng (1) ở vế phải là quan trọng. Ở đây, khi pH càng bé thì độ tan càng tăng do tạo thành ion Al^{3+}. Ở pH cao thì số hạng thứ hai là quan trọng, pH càng tăng độ tan càng tăng do tạo thành AlO_2^-.

Nếu ta làm kết tủa $Al(OH)_3$ từ dung dịch Al^{3+} $10^{-2}M$ thì ở pH bắt đầu kết tủa $Al(OH)_3$ $S = 10^{-2} = 10^{10-3pH}$ suy ra pH = 4,0.

Khi trong dung dịch hoàn toàn tạo thành AlO_2^-

$$S = 10^{-2} = 10^{pH-12,4} \text{ suy ra pH} \approx 10,4.$$

Như vậy ở pH = 4 bắt đầu có kết tủa $Al(OH)_3$ từ dung dịch $Al(NO_3)_3$ 0,010M và $Al(OH)_3$ tan hoàn toàn thành AlO_2^- ở pH $\geq$ 10.

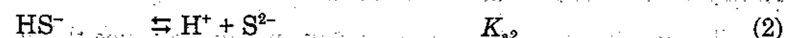
Trong trường hợp kết tủa không tan rõ rệt trong kiềm dư thì phép tính pH bắt đầu kết tủa và kết tủa hoàn toàn được thực hiện đơn giản như trong ví dụ 5.15.

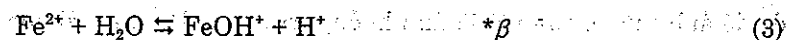
Ví dụ 5.22: Xét ảnh hưởng của pH tới sự kết tủa muối của các axit yếu: tính pH bắt đầu kết tủa và kết tủa hoàn toàn sắt (II) sunfua bằng H_2S. Cho

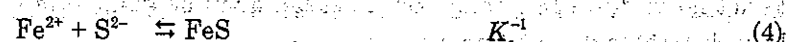
biết: $C_{Fe^{2+}} = 0,010M$; nồng độ H_2S trong dung dịch bão hoà bằng $0,10M$. pK_a của H_2S: 7,02 ; 12,9 ; $\lg K_{s(FeS)} = -17,2$; $\lg {}^*\beta_{FeOH^+} = -5,92$.

Để đánh giá pH bắt đầu kết tủa FeS ta giả sử cho H_2S lội chậm qua dung dịch Fe^{2+} 0,010M cho đến bão hoà


$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\quad K_{a1}$ (1)


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\quad K_{a2}$ (2)


$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta$ (3)


$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons FeS$ $\quad K_s^{-1}$ (4)

Điều kiện xuất hiện kết tủa FeS:

$$C_{Fe^{2+}}.C_{S^{2-}} > K_s \quad (5)$$

Dung dịch có môi trường axit, có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Fe^{2+}.

$$C_{Fe^{2+}} = 0,010M, \text{ vì vậy } C_{S^{2-}} > \frac{10^{-17,2}}{10^{-2}} = 10^{-15,2} \quad (6)$$

Trong dung dịch bão hoà H_2S ($C = 0,10M$):

$$[S^{2-}] = C_{H_2S}\alpha_{S^{2-}} = C_{H_2S}\frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \quad (7)$$

Kết hợp (7) với (6) và thay số liệu vào ta rút ra điều kiện để có kết tủa FeS:

$$h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2} < \frac{C_{H_2S}K_{a1}K_{a2}}{10^{-15,2}} (= 10^{-5,72}) \quad (8)$$

Suy ra:

$$h^2 + 10^{-7,02}h - 10^{-5,72} < 0 \text{ và } h < 1,37.10^{-3} \quad (9)$$

Vậy pH > 2,9

Để có kết tủa hoàn toàn FeS ta coi $[Fe^{2+}] < 10^{-6}$ và từ (5)

$$C_{S^{2-}} > \frac{10^{-17,2}}{10^{-6}} (= 10^{-11,2})$$

Cũng như trên, ta rút ra phương trình:

$$h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2} < \frac{C_{H_2S}K_{a1}K_{a2}}{10^{-11,2}} (= 10^{-9,72})$$

$$h^2 + 10^{-7,02}h - 10^{-9,72} < 0 \text{ và } h < 1,37.10^{-5} \text{ hay pH} > 4,9$$

Bằng cách tương tự ta có thể tính được pH bắt đầu kết tủa và kết tủa hoàn toàn một số sunfua kim loại thường gặp. Kết quả tính có cho trong bảng 5.1.

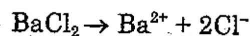
Bảng 5.1. pH bắt đầu kết tủa và kết tủa hoàn toàn một số sunfua kim loại bằng cách cho H_2S lội qua dung dịch muối kim loại 0,010M cho đến bão hoà

Sunfua kim loại	pK_s	pH bắt đầu kết tủa	pH lúc kết tủa hoàn toàn ($C_{M^{2+}} < 10^{-6}$)
MnS	9,6	6,8	10,3
FeS	17,2	2,9	4,9
ZnS_β	21,6	0,7	2,7
CdS	26,1	Axit	0,4
NiS_α	18,5	2,2	4,2
CoS_α	20,4	1,3	3,3
PbS	26,6	Axit	0,2
CuS	35,2	Rất axit	Rất axit
HgS	51,8	Rất axit	Rất axit

Từ bảng 5.1 ta thấy có khả năng điều chỉnh pH để tách các ion kim loại bằng cách làm kết tủa với H_2S. Ví dụ, nếu điều chỉnh pH < 0,50 thì có thể kết tủa hoàn toàn sunfua của Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, trong khi đó Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} vẫn còn lại trong dung dịch.

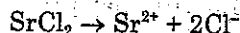
Tương tự như vậy, ta có thể điều chỉnh pH để tách Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} bằng cách làm kết tủa ion Ba^{2+} dưới dạng $BaCrO_4$. Ta hãy xét ví dụ sau đây:

Ví dụ 5.23: Tính pH để có thể làm kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} dưới dạng $BaCrO_4$ mà không làm kết tủa $SrCrO_4$ từ hỗn hợp $BaCl_2$ 0,010M, $SrCl_2$ 0,10M bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 1,0M.



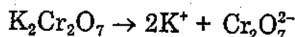
$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$

0,010

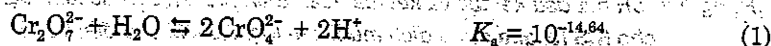


$SrCl_2 \rightarrow Sr^{2+} + 2Cl^-$

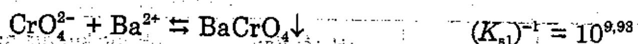
0,10



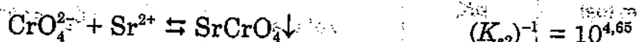
$K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$



$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad K_a = 10^{-14,64}$ (1)



$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaCrO_4\downarrow \qquad (K_{s1})^{-1} = 10^{9,93}$



$CrO_4^{2-} + Sr^{2+} \rightleftharpoons SrCrO_4\downarrow \qquad (K_{s2})^{-1} = 10^{4,65}$

Điều kiện để có kết tủa hoàn toàn $BaCrO_4$:

$$C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_{s1}}{[Ba^{2+}]} = \frac{10^{-9,93}}{10^{-6}} = 10^{-3,93}$$

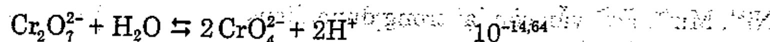
Điều kiện để không có kết tủa $SrCrO_4$:

$$C_{CrO_4^{2-}} < \frac{K_{s2}}{C_{Sr^{2+}}} = \frac{10^{-4,65}}{0,1} = 10^{-3,65}$$

Như vậy muốn tách Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} dưới dạng $BaCrO_4$ phải thiết lập khu vực nồng độ $C_{CrO_4^{2-}}$:

$$10^{-3,93} < C_{CrO_4^{2-}} < 10^{-3,65} \qquad (2)$$

Áp dụng ĐLTDKL đối với (1) với $C_{CrO_4^{2-}}$ theo (2) và $[Cr_2O_7^{2-}] \approx 1$ (vì dùng dư so với ion Ba^{2+} cần làm kết tủa), ta tính được khu vực pH cần thiết lập:



$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad 10^{-14,64}$

[ ] 1 C x

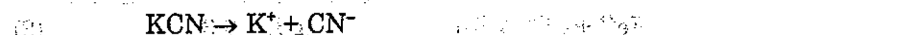
$$x = [H^+] = \sqrt{10^{-14,64}.\frac{1}{C^2}} = \frac{10^{-7,32}}{C}$$

Suy ra $10^{-3,67} < [H^+] < 10^{-3,39}$ hay $3,4 < pH < 3,7$. Thực tế, thường thiết lập pH bằng hệ đệm axetat có pH ≈ 4.

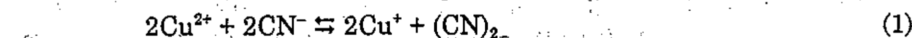
3. Ảnh hưởng của các chất tạo phức

Các chất tạo phức có mặt trong dung dịch có thể làm hạn chế hoặc ngăn cản quá trình kết tủa do sự tạo phức với ion kim loại. Tính chất này được dùng để che các ion cản trở.

Ví dụ 5.24: Khi làm kết ion Cd^{2+} bằng H_2S nếu có mặt của ion Cu^{2+} thì ion Cu^{2+} sẽ cản trở quá trình kết tủa CdS do sự hành thành kết tủa CuS màu đen. Để "che" ion Cu^{2+}, người ta cho KCN dư vào dung dịch. Ở đây xảy ra các quá trình sau:



$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$



$2Cu^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons 2Cu^+ + (CN)_2$ (1)

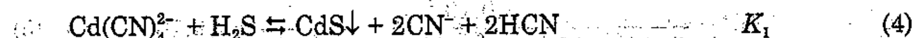


$Cu^+ + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-} \qquad \lg\beta_4 = 30,29$ (2)



$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-} \qquad \lg\beta_{4I} = 18,85$ (3)

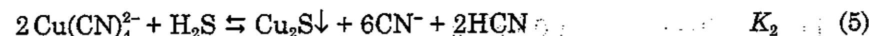
Phức $Cu(CN)_4^{3-}$ bền hơn rất nhiều so với phức $Cd(CN)_4^{2-}$ nên khi cho H_2S lội qua dung dịch thì chỉ có kết tủa CdS được tạo thành:



$Cd(CN)_4^{2-} + H_2S \rightleftharpoons CdS\downarrow + 2CN^- + 2HCN \qquad K_1$ (4)

$$K_1 = (\beta_{4I})^{-1}.K_{a1}K_{a2}.K_s^{2-}\,K_s^{-1} = 10^{-18,85}.10^{-19,92}.(10^{9,35})^2.10^{26,1} = 10^{6,03}$$

K_1 khá lớn, phản ứng (4) xảy ra dễ dàng. Trong khi đó phản ứng kết tủa Cu_2S xảy ra khó khăn:



$2Cu(CN)_4^{2-} + H_2S \rightleftharpoons Cu_2S\downarrow + 6CN^- + 2HCN \qquad K_2$ (5)

$$K_2 = \beta_4^{2-}.K_{a1}.K_{a2}.K_a^{-2} = (10^{30,29})^{-2}.10^{-19,92}.10^{47,6}.(10^{9,35})^2 = 10^{-14,2}$$

Qua ví dụ (5.24) ta thấy quá trình kết tủa phụ thuộc vào nhiều yếu tố: hằng số bền của phức tạo thành giữa ion kim loại và chất tạo phức; tích số tan của kết tủa, tính chất axit – bazơ của thuốc thử làm kết tủa và của chất tạo phức. Khi tính toán gần đúng có thể áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng chủ yếu hoặc tính theo hằng số điều kiện.

Ví dụ 5.25: Trộn 1,00 *ml* hỗn hợp đệm (A) gồm NH_3 2,0*M* + NH_4NO_3 2,0*M* với 1,00 *ml* dung dịch B gồm $FeCl_3$ $2,0.10^{-3}M$ + NaF 0,20*M*. Có kết tủa $Fe(OH)_3$ hay không?

Sau khi trộn ta có:

$C_{NH_3} = C_{NH_4^+} = 1,0M$

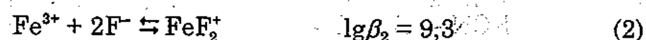
$C_{Fe^{3+}} = 1,0.10^{-3}M$; $C_{F^-} = 0,10M$.

Các quá trình xảy ra:

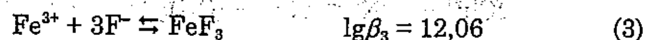
Trong dung dịch B, Fe^{3+} tồn tại chủ yếu dưới dạng phức floro ($C_{F^-} \gg C_{Fe^{3+}}$).



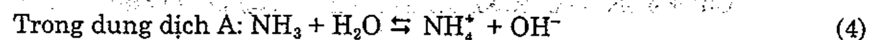
$$Fe^{3+} + F^- \leftrightarrows FeF^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 5,8 \qquad (1)$$



$$Fe^{3+} + 2F^- \leftrightarrows FeF_2^+ \qquad \lg\beta_2 = 9,3 \qquad (2)$$



$$Fe^{3+} + 3F^- \leftrightarrows FeF_3 \qquad \lg\beta_3 = 12,06 \qquad (3)$$



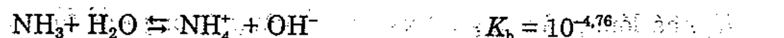
Trong dung dịch A: $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$ (4)

$$C_{Fe^{3+}} = 1.10^{-3} = [Fe^{3+}](1+\beta_1[F^-]+\beta_2[F^-]^2+\beta_3[F^-]^3)$$

coi $[F^-] \approx C_{F^-} = 0,10$ ta rút ra:

$$[Fe^{3+}] \approx \frac{1.0.10^{-3}}{1+10^{5,18}.10^{-1}+10^{9,07}.10^{-2}+10^{13,10}.10^{-3}} = 7,9.10^{-14} \qquad (5)$$

Từ cân bằng (4):



$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

C	1,0	1,0	
[ ]	$1,0-x$	$1,0+x$	x

$$\frac{x(1,0+x)}{1,0-x} = 10^{-4,76} \quad \rightarrow \quad x = [OH^-] = 10^{-4,76}$$

Ta có

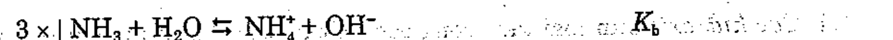
$C_{Fe^{3+}}.C^3_{OH^-} \approx 7,9.10^{-14}.(10^{-4,76})^3 = 10^{-27,4} > K_{s(Fe(OH)_3)}$ (10^{-37}), vậy vẫn có kết tủa $Fe(OH)_3$.

Cũng có thể suy luận theo cách sau:

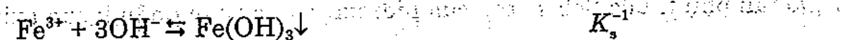
Từ (5) ta thấy dạng tồn tại chủ yếu của Fe^{3+} là FeF_3 với $C_{FeF_3} \approx 1.10^{-3}$. Vì vậy có thể biểu diễn quá trình tạo thành kết tủa bằng tổ hợp sau:



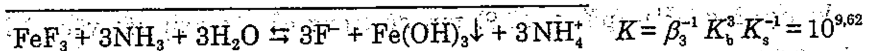
$$FeF_3 \leftrightarrows Fe^{3+} + 3F^- \qquad \beta_3^{-1}$$



$$3 \times |\ NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_b$$



$$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrows Fe(OH)_3\downarrow \qquad K_s^{-1}$$



$$FeF_3 + 3NH_3 + 3H_2O \leftrightarrows 3F^- + Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \qquad K = \beta_3^{-1}K_b^3K_s^{-1} = 10^{9,62}$$

K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Có thể coi TPGH: $Fe(OH)_3\downarrow$; NH_4^+ 1,003M; NH_3 0,997M; F^- 3,0.10^{-3} M

Để tính TPCB ta dựa vào cân bằng:



$$Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ + 3F \leftrightarrows FeF_3 + 3NH_3 + 3H_2O \qquad K^{-1} = 10^{-9,62}$$

C	1,003	$3,0.10^{-3}$		0,997
[ ]	$(1,003-3x)$	$(3,0.10^{-3}-3x)$	x	$(0,997+3x)$

$$\frac{x(0,997+3x)^3}{(1,003-3x)^3(3,0.10^{-3}-3x)^3} = 10^{-9,62}$$

Với $3x << 0,997 \rightarrow x = [FeF_3] = 6,59.10^{-18}M$.

Nghĩa là lượng FeF_3 hầu như đã chuyển hoàn toàn thành kết tủa $Fe(OH)_3$.

§3. SỰ HOÀ TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC

Quá trình hoà tan xảy ra ngược với quá trình tạo kết tủa. Muốn có quá trình hoà tan xảy ra cần làm giảm tích số ion của hợp chất ít tan xuống đại lượng bé hơn tích số tan của hợp chất bằng các biện pháp sau:

– Chuyển ion của hợp chất ít tan sang trạng thái ít phân li (axit, bazơ yếu) bằng tác dụng của các axit hoặc kiềm.

– Chuyển ion của hợp chất ít tan sang phức chất bền ít phân li bằng các chất tạo phức thích hợp.

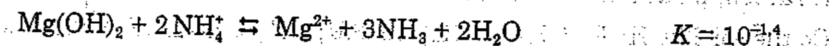
– Chuyển ion của hợp chất ít tan sang trạng thái oxi hoá – khử.

– Chuyển hợp chất ít tan sang hợp chất khác có khả năng tan dễ trong thuốc thử thích hợp.

1. HOÀ TAN KẾT TỦA BẰNG AXIT VÀ KIỀM

1.1. *Các hiđroxit* kim loại tan trong các axit do tạo thành nước ít phân li. Độ tan phụ thuộc tích số tan của hiđroxit và hằng số phân li của axit.

Ví dụ: $Mg(OH)_2$ ($pK_s = 10,9$) tan dễ trong cả các axit rất yếu (NH_4^+ $pK_a = 9,24$)



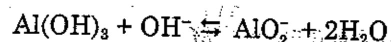
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 3NH_3 + 2H_2O \qquad K = 10^{-1,4}$$

nhưng $Fe(OH)_3$ ($pK_s = 37$) chỉ tan trong axit mạnh, không tan trong các axit yếu như NH_4^+.



$$Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \qquad K = 10^{-23}$$

1.2. *Các hiđroxit lưỡng tính* ($Al(OH)_3$; $Cr(OH)_2$; $Zn(OH)_2$; $Pb(OH)_2$; v.v...) tan trong axit và trong kiềm dư:

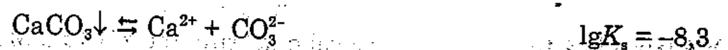


$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O$$

1.3. *Các muối của các axit* yếu tan trong axit mạnh hơn để tạo thành axit yếu ít phân li.

a) Các cacbonat tan trong axit, kể cả axit rất yếu như axit cacbonic, axit axetic.

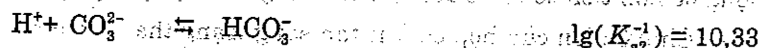
Ví dụ 5.26: Đánh giá độ tan của $CaCO_3$ trong axit axetic.



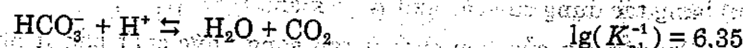
$$CaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \lg K_s = -8,3$$



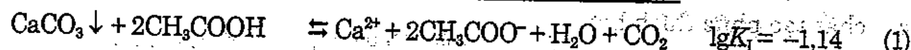
$$2\times|\ CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad \lg K_a = -4,76$$



$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad \lg(K_{a2}^{-1}) = 10,33$$

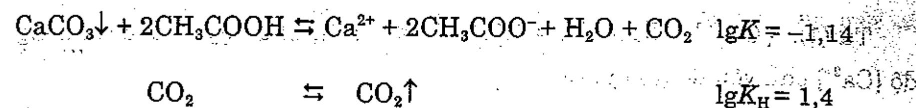


$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad \lg(K_{a1}^{-1}) = 6,35$$



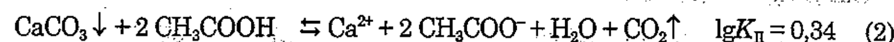
$$CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2 \qquad \lg K_I = -1,14 \quad (1)$$

Khi nồng độ CO_2 vượt quá độ tan thì CO_2 bay ra khỏi dung dịch. Lúc đó:



$$CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2 \qquad \lg K = -1,14$$

$$CO_2 \rightleftharpoons CO_2\uparrow \qquad \lg K_H = 1,4$$

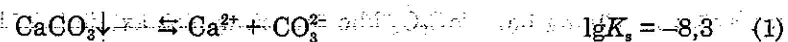


$$CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow \qquad \lg K_{II} = 0,34 \quad (2)$$

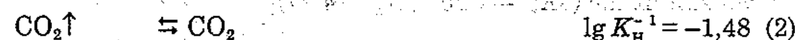
(↑ chỉ chất khí)

Hằng số cân bằng của các quá trình (1) và (2) tương đối lớn $K_I = 0,072$; $K_{II} = 2,19$ cho phép dự đoán khả năng tan dễ của $CaCO_3$ trong axit axetic, nhất là khi đun nóng (đuổi CO_2). Mặt khác, $CaCO_3$ cũng dễ tan trong dung dịch bão hoà khí CO_2.

Ví dụ 5.27: Đánh giá độ tan của $CaCO_3$ trong dung dịch được bão hoà liên tục bằng khí CO_2 ở $P = 1atm$.



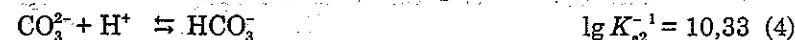
$$CaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \lg K_s = -8,3 \quad (1)$$



$$CO_2\uparrow \rightleftharpoons CO_2 \qquad \lg K_H^{-1} = -1,48 \quad (2)$$



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad \lg K_{a1} = -6,35 \quad (3)$$

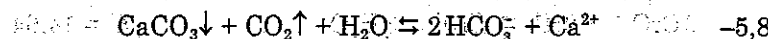


$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad \lg K_{a2}^{-1} = 10,33 \quad (4)$$

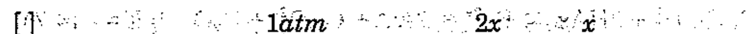


$$CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{2+} \qquad \lg K = -5,8 \quad (5)$$

Coi cân bằng (5) là chủ yếu, nghĩa là nồng độ Ca^{2+} tạo ra từ cân bằng (5) lớn hơn rất nhiều nồng độ Ca^{2+} do quá trình (1) sinh ra; và nồng độ HCO_3^- cũng lớn hơn nồng độ HCO_3^- sinh ra do (3). Từ đó có thể tính độ tan theo (5):



$$CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{2+} \qquad -5,8$$



$$[\ ] \qquad 1atm \qquad 2x \qquad x$$

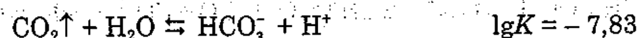
$$\frac{x(2x)^2}{1} = 10^{-5,8}$$

$$4x^3 = 10^{-5,8} \rightarrow x = 7,3.10^{-3}$$

$$\rightarrow [Ca^{2+}] = 7,3.10^{-3}M;\ [HCO_3^-] = 1,46.10^{-2}M.$$

Từ (1): $[CO_3^{2-}] = K_s/[Ca^{2+}] = 7,0.10^{-7} << [Ca^{2+}]$, như vậy có thể coi nồng độ $[Ca^{2+}]$ chủ yếu do (5) tạo ra.

Cũng vậy, từ (2), (3):



$$CO_2\uparrow + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \qquad \lg K = -7,83$$

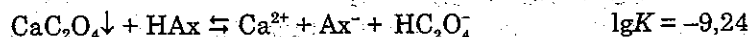
$$[\;] \quad 1atm \qquad 1,46.10^{-2} \quad y$$

Suy ra $y = [H^+] = 10^{-7,83}.\dfrac{1}{1,46.10^{-2}} = 1,01.10^{-6}M.$

$[H^+] << [HCO_3^-]$, do đó có thể coi nồng độ ion HCO_3^- sinh ra do (5) là chủ yếu. Vậy có thể chấp nhận cách tính gần đúng ở trên. Độ tan của $CaCO_3$ trong dung dịch bão hòa CO_2 là $7,3.10^{-3}M$, trong khi đó độ tan của $CaCO_3$ trong nước vào cỡ $7.10^{-5}M$.

b) Các oxalat có khả năng tan trong các axit mạnh, nhưng khó tan trong các axit yếu. Chẳng hạn CaC_2O_4 khó tan trong axit axetic [yếu hơn nhiều so với axit oxalic ($pK_{a1} = 1,25$; $pK_{a2} = 4,27$)].

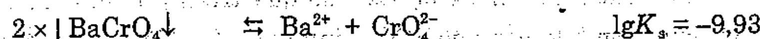
Ví dụ:



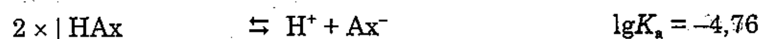
$$CaC_2O_4\downarrow + HAx \leftrightarrows Ca^{2+} + Ax^- + HC_2O_4^- \qquad \lg K = -9,24$$

Độ tan của CaC_2O_4 trong axit axetic $1M$ vào cỡ $8,3.10^{-4}M$.

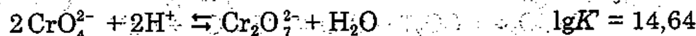
c) Các cromat cũng tương tự oxalat, tan được trong axit mạnh, nhưng khó tan trong axit axetic ($K_{aHAx} \sim K_{aHCrO_4^-}$)



$$2 \times |\ BaCrO_4\downarrow \leftrightarrows Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad \lg K_s = -9,93$$



$$2 \times |\ HAx \leftrightarrows H^+ + Ax^- \qquad \lg K_a = -4,76$$

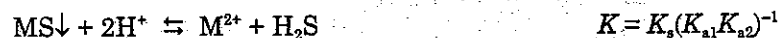


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad \lg K' = 14,64$$



$$2BaCrO_4\downarrow + 2HAx \leftrightarrows Ba^{2+} + 2Ax^- + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad \lg K = -14,74$$

d) Các sunfua có tích số tan khác nhau nên độ tan trong các axit cũng rất khác nhau:



$$MS\downarrow + 2H^+ \leftrightarrows M^{2+} + H_2S \qquad K = K_s(K_{a1}K_{a2})^{-1}$$

Trong bảng 5.2 có cho giá trị hằng số K của phản ứng hoà tan một số sunfua.

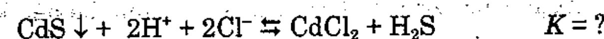
***Bảng 5.2.** Hằng số cân bằng của phản ứng hoà tan một số sunfua trong axit*

Sunfua	pK_s	$\lg K$	Khả năng tan trong axit
MnS	9,6	10,32	tan dễ trong axit, kể cả HAx
FeS	17,2	2,72	tan dễ trong axit HCl
NiS_α (mới)	18,5	1,42	tan dễ trong axit HCl
CoS_α (mới)	20,4	–0,48	tan được trong HCl
ZnS_α	23,8	–3,88	tan trong HCl > 0,5M
CdS	26,1	–6,18	tan trong HCl > 1M
CuS	35,2	–15,28	Không tan trong HCl
HgS	51,8	–31,88	Không tan trong HCl

Lợi dụng tính tan khác nhau trong các axit có thể thiết lập điều kiện thích hợp để tách các muối sunfua.

Ví dụ 5.28: Thiết lập nồng độ HCl để tách CdS và CuS.

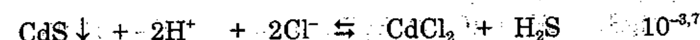
Phản ứng hoà tan CdS trong HCl:



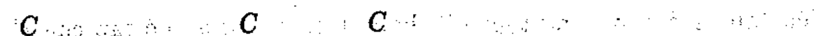
$$CdS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^- \leftrightarrows CdCl_2 + H_2S \qquad K = ?$$

$$K = K_s(K_{a1}K_{a2})^{-1}.\beta_2 = 10^{-26,1}.10^{19,92}.10^{2,49} = 10^{-3,7}$$

Để hoà tan hoàn toàn ví dụ 0,010 *mol* CdS cần thiết lập nồng độ HCl bằng bao nhiêu?



$$CdS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^- \leftrightarrows CdCl_2 + H_2S \qquad 10^{-3,7}$$

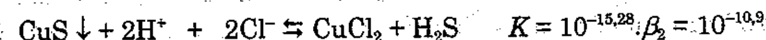


$$C \qquad C \qquad C$$

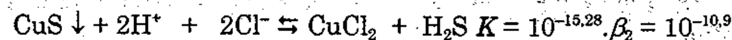
$$[\;] \qquad C - 0,02 \quad C - 0,02 \quad 0,01 \quad 0,01$$

$$\frac{(0,01)^2}{(C-0,02)^2} = 10^{-3,7} \rightarrow C = 0,73M$$

Trong điều kiện này CuS không tan. *Ví dụ*, trong HCl 2M



$$CuS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^- \leftrightarrows CuCl_2 + H_2S \qquad K = 10^{-15,28}.\beta_2 = 10^{-10,9}$$



$$CuS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^- \leftrightarrows CuCl_2 + H_2S \quad K = 10^{-15,28}. \beta_2 = 10^{-10,9}$$

$C \qquad 2 \qquad 2$

$[\,] \qquad 2-2x \qquad 2-2x \qquad x \qquad x$

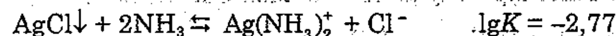
$$\frac{x^2}{(2-2x)^2} = 10^{-10,9} \quad \rightarrow \quad x = 7{,}1.10^{-6}M$$

Giá trị x rất bé, có thể coi CuS tan không đáng kể trong HCl.

Như vậy, để tách CdS ra khỏi CuS chỉ cần thiết lập nồng độ axit HCl cỡ 1 – 2M.

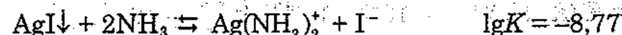
2. HOÀ TAN KẾT TỦA BẰNG THUỐC THỬ TẠO PHỨC

Trong trường hợp ion của kết tủa tạo được phức bền với một thuốc thử, thì có thể dùng thuốc thử này để hoà tan kết tủa của ion đó. Độ tan phụ thuộc tích số tan của kết tủa, hằng số bền của phức tạo thành, pH của dung dịch, nồng độ thuốc thử, v.v... Ví dụ, một số ion tạo được phức bền với NH_3, do đó có thể dùng NH_3 để hoà tan kết tủa hiđroxit của nhiều kim loại ($Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, Ag_2O, $Cd(OH)_2$, v.v...). Một số muối của các kim loại này cũng tan được trong NH_3, ví dụ AgCl tan dễ dàng trong NH_3:



$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad \lg K = -2{,}77$$

Tuy vậy AgI, Ag_2S, CuS, ZnS, CdS, có tích số tan quá bé nên không thể tan trong NH_3:



$$AgI\downarrow + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ + I^- \qquad \lg K = -8{,}77$$

Cũng vậy, HgS không tan trong HCl bởi vì tích số tan của HgS quá bé, mặc dầu Hg^{2+} tạo phức bền với ion Cl^-:



$$HgS\downarrow + 2H^+ + 4Cl^- \leftrightarrows HgCl_4^{2-} + H_2S \qquad \lg K = -16{,}28$$

Việc đánh giá gần đúng theo cân bằng trên cho thấy độ tan của HgS trong HCl 1M vào cỡ $S \approx 7{,}2.10^{-9}M$. Độ tan này rất bé mặc dầu lớn gấp nhiều lần so với độ tan của HgS trong nước ($\approx 10^{-26}M$).

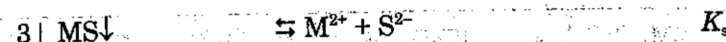
3. HOÀ TAN KẾT TỦA BẰNG THUỐC THỬ OXI HOÁ – KHỬ

Nếu ion của kết tủa có tính oxi hoá – khử thì có thể sử dụng phản ứng oxi hoá – khử để hoà tan kết tủa bằng một thuốc thử thích hợp. Độ tan phụ

thuộc tích số tan của kết tủa và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá – khử. Ví dụ, các kết tủa sunfua kim loại có khả năng tan trong HNO_3:



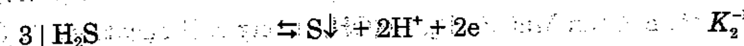
$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$



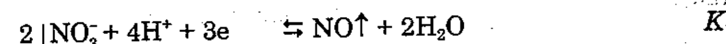
$$3\,|\; MS\downarrow \leftrightarrows M^{2+} + S^{2-} \qquad K_s$$



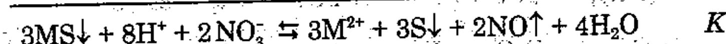
$$3\,|\; 2H^+ + S^{2-} \leftrightarrows H_2S \qquad (K_{a1}K_{a2})^{-1}$$



$$3\,|\; H_2S \leftrightarrows S\downarrow + 2H^+ + 2e \qquad K_2^{-1}$$



$$2\,|\; NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrows NO\uparrow + 2H_2O \qquad K_1$$



$$3MS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \leftrightarrows 3M^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O \qquad K$$

$$K = K_s^3 (K_{a1}K_{a2})^{-3} K_1^2 K_2^{-3}$$

Ở đây, $K_2 = 10^{2E_2^0/0,0592}$; $K_1 = 10^{3E_1^0/0,0592}$; $E_2^0 = E^0_{S/H_2S} = 0{,}14V$.

$E_1^0 = E^0_{NO_3^-/NO} = 0{,}96V$. Thay các đại lượng này vào ta có

$K = 10^{143} K_s^3$

Đối với CuS: $\quad K_s = 10^{-35,2}$, $\lg K = 37{,}4$

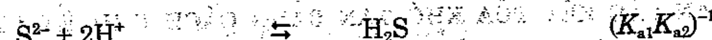
HgS: $\quad K_s = 10^{-51,8}$, $\lg K = -12{,}53$

Ta thấy ngay là CuS tan dễ dàng trong HNO_3, trong khi đó HgS rất khó tan trong HNO_3.

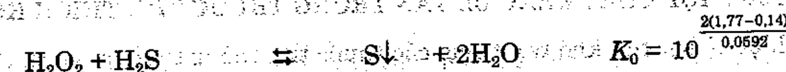
Ngoài HNO_3 có thể dùng H_2O_2 (môi trường axit), $(NH_4)_2S_2O_8$, PbO_2, v.v... để hoà tan các kết tủa có tính khử. Ví dụ, hoà tan kết tủa CuS trong HCl + H_2O_2:



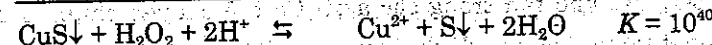
$$CuS\downarrow \leftrightarrows Cu^{2+} + S^{2-} \qquad K_s$$



$$S^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2S \qquad (K_{a1}K_{a2})^{-1}$$

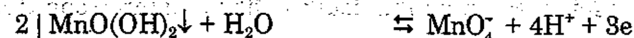


$$H_2O_2 + H_2S \leftrightarrows S\downarrow + 2H_2O \qquad K_0 = 10^{\frac{2(1,77-0,14)}{0,0592}}$$

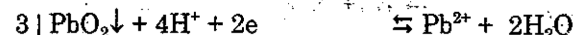


$$CuS\downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \leftrightarrows Cu^{2+} + S\downarrow + 2H_2O \qquad K = 10^{40}$$

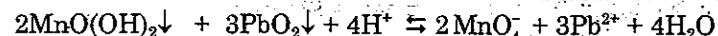
Hoà tan kết tủa $MnO(OH_2)$ trong $PbO_2 + HNO_3$



$$2 \mid MnO(OH)_2\downarrow + H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 4H^+ + 3e$$

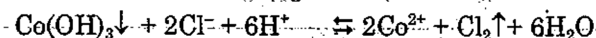


$$3 \mid PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

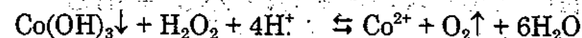


$$2MnO(OH)_2\downarrow + 3PbO_2\downarrow + 4H^+ \rightleftarrows 2MnO_4^- + 3Pb^{2+} + 4H_2O$$

Có thể dùng một số thuốc thử có tính khử để hoà tan các kết tủa có tính oxi hoá: hoà tan $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ trong HCl đặc, trong H_2O_2 (môi trường axit).



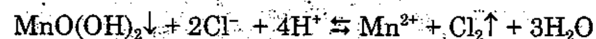
$$Co(OH)_3\downarrow + 2Cl^- + 6H^+ \rightleftarrows 2Co^{2+} + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$



$$Co(OH)_3\downarrow + H_2O_2 + 4H^+ \rightleftarrows Co^{2+} + O_2\uparrow + 6H_2O$$

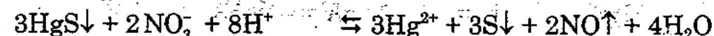


$$MnO(OH)_2\downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + O_2\uparrow + 3H_2O$$

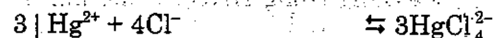


$$MnO(OH)_2\downarrow + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

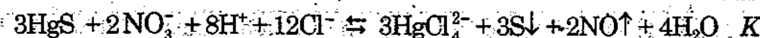
Trong một số trường hợp, sự hoà tan kết tủa là kết quả của phản ứng oxi hoá – khử và sự tạo phức. Ví dụ, có thể hoà tan HgS trong hỗn hợp HNO_3 + HCl. Ở đây, ion S^{2-} bị oxi hoá bởi HNO_3 đồng thời với sự tạo phức của Hg^{2+} với Cl^-:



$$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3Hg^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$3 \mid Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows HgCl_4^{2-}$$



$$3HgS + 2NO_3^- + 8H^+ + 12Cl^- \rightleftarrows 3HgCl_4^{2-} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad K$$

$$K = 10^{-12,53}(10^{10,56})^3 = 10^{34,3}$$

Phản ứng xảy ra khá mạnh.

4. HOÀ TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN BẰNG CÁCH CHUYỂN CHÚNG SANG HỢP CHẤT KHÁC DỄ TAN TRONG THUỐC THỬ THÍCH HỢP

Một số kết tủa khó tan trong các thuốc thử thông thường, ví dụ $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, rất khó tan trong các axit. Có thể chuyển chúng sang các muối cacbonat tương ứng tan dễ dàng trong axit.

Nếu tích số tan của muối tạo thành bé hơn tích số tan của hợp chất cần chuyển hoá thì quá trình chuyển hoá xảy ra dễ dàng. Còn nếu ngược lại thì việc chuyển hoá xảy ra khó khăn hơn.

Ví dụ 5.29: Tính nồng độ Na_2CO_3 phải lấy để 1 *lít* của dung dịch này có thể chuyển hoá hoàn toàn :

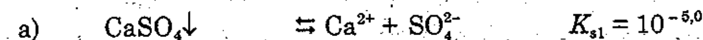
a) 0,010 *mol* $CaSO_4$

b) 0,010 *mol* $BaSO_4$

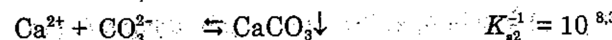
thành muối cacbonat tương ứng.

Để chuyển hoá muối sunfat thành cacbonat, người ta cho kết tủa sunfat tác dụng với muối cacbonat tan, ví dụ Na_2CO_3:

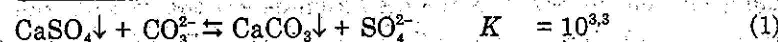
a)



$$CaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{s1} = 10^{-5,0}$$



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow \qquad K_{s2}^{-1} = 10^{8,3}$$



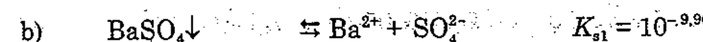
$$CaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \qquad K = 10^{3,3} \qquad (1)$$

$C \qquad C$

$[\,] \qquad C-0,010 \qquad 0,010$

$$\frac{0,010}{C-0,010} = 10^{3,3} \rightarrow C = 0,010M.$$

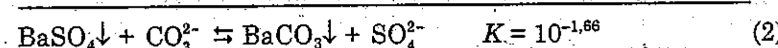
b)



$$BaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{s1} = 10^{-9,96}$$



$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3\downarrow \qquad K_{s2}^{-1} = 10^{8,3}$$



$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \qquad K = 10^{-1,66} \qquad (2)$$

$C \qquad C$

$[\,] \qquad C-0,010 \qquad 0,010$

$$\frac{0,010}{C-0,010} = 10^{-1,66} \rightarrow C = 0,47M.$$

Trong trường hợp a) phép chuyển thực hiện dễ dàng. Chỉ cần lấy số *mol* Na_2CO_3 bằng số *mol* $CaSO_4$ là được. Trong trường hợp thứ hai cần lấy số *mol* Na_2CO_3 gấp 50 lần số *mol* $BaSO_4$! Trong thực tế, phải thực hiện việc

chuyển hoá nhiều lần, mỗi lần đun nóng dung dịch chứa kết tủa $BaSO_4$ với dung dịch Na_2CO_3 có nồng độ lớn. Sau đó gạn tách bỏ dung dịch khỏi kết tủa và tiếp tục thêm Na_2CO_3 mới vào kết tủa rồi tiếp tục chuyển hoá vài lần như trên (nhằm tăng nồng độ CO_3^{2-} và giảm nồng độ SO_4^{2-} để cân bằng (2) chuyển dịch mạnh sang phải).

§4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TRẠNG THÁI VÀ TÍNH CHẤT CỦA KẾT TỦA

Trạng thái và tính chất của kết tủa tách ra có ý nghĩa rất lớn trong phân tích hoá học. Chẳng hạn, khi cần tách định lượng một ion nào đó dưới dạng kết tủa thì phải tạo mọi điều kiện để kết tủa tách ra một cách hoàn toàn, không bị lẫn các tạp chất, dễ lọc, dễ rửa. Khi cần để sản phẩm phản ứng tạo kết tủa luôn tồn tại trong dung dịch thì phải tạo điều kiện để kết tủa luôn luôn ở trạng thái keo, không đông tụ, v.v... Dưới đây sẽ giới thiệu một số tính chất quan trọng của kết tủa và các điều kiện thực nghiệm ảnh hưởng đến trạng thái kết tủa.

1. SỰ TẠO THÀNH KẾT TỦA TỪ DUNG DỊCH QUÁ BÃO HOÀ

Có thể coi sự tạo thành kết tủa xảy ra qua 3 giai đoạn: sự tạo mầm kết tinh, sự lớn lên của các hạt kết tủa và sự hoàn chỉnh của kết tủa (sự muồi).

1.1. Sự tạo mầm kết tinh

Sự kết tủa được bắt đầu bằng sự tạo các mầm kết tinh là các tập hợp của một số ion. Theo một số tác giả các mầm có từ 2 – 4 cặp ion. Ví dụ, mầm $BaSO_4$ có 7 – 8 ion; mầm Ag_2CrO_4 có 6 ion và mầm CaF_2 8 – 9 ion.

Như vậy các mầm kết tinh là những tập hợp ion có kích thước xác định, có thể tương ứng với kích thước của một đơn vị tế bào. Số lượng mầm kết tinh N tỉ lệ với độ bão hoà tương đối của dung dịch.

$$N = k\frac{Q - S}{S} \qquad (5.43)$$

k = hệ số tỉ lệ, Q = tổng nồng độ chất có thể bị kết tủa từ dung dịch, S = độ tan của tinh thể có kích thước kính hiển vi (> 1 m). Ví dụ, khi trộn 100 ml $BaCl_2$ 0,010M với 1 ml Na_2SO_4 1M thì $Q = C_{Ba^{2+}} = C_{SO_4^{2-}} = 0,01$; (nếu $C_{Ba^{2+}} = C_{SO_4^{2-}}$ thì có thể coi $Q \approx (C_{Ba^{2+}}.C_{SO_4^{2-}})^{1/2}$

Độ tan $S \approx \sqrt{K_{sBaSO_4}} = 10^{-5}$, Suy ra $N \approx \frac{Q - S}{S} = 1000$, là khá lớn.

Như vậy, *nếu dung dịch càng đặc, hợp chất càng ít tan thì số mầm kết tinh càng lớn, và kích thước hạt càng bé*. Muốn tạo ra các tinh thể to hạt người ta phải làm kết tủa trong điều kiện độ quá bão hoà tương đối thấp. Theo (5.43) phải giảm nồng độ Q và tăng S bằng cách làm kết tủa từ dung dịch loãng bằng thuốc thử nồng độ thấp và thêm thuốc thử rất chậm, khuấy trộn rất mạnh. Nên chọn thuốc thử sao cho chất tạo kết tủa được giải phóng dần trong quá trình phản ứng (chọn thuốc thử ít phân li), thay đổi pH để làm tăng độ tan ở thời điểm đầu của quá trình làm kết tủa, tăng nhiệt độ, v.v...

Sự tạo mầm kết tinh và kích thước hạt tinh thể cũng phụ thuộc sự có mặt của các tạp chất rắn có trong thuốc thử, trong nước, ở thành bình phản ứng. Các tạp chất này đóng vai trò các mầm kết tinh phụ.

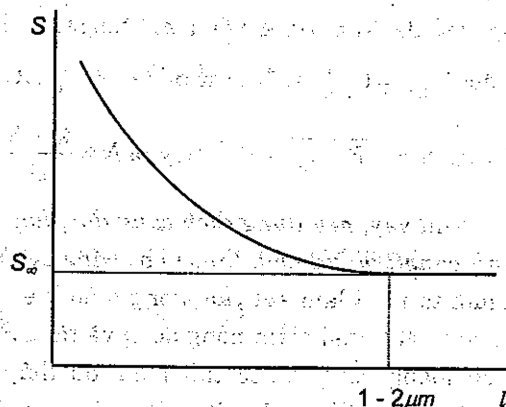
1.2. Sự lớn của các tinh thể

Sự lớn lên của các hạt kết tủa sau giai đoạn tạo mầm bao gồm hai giai đoạn: giai đoạn khuếch tán các ion vào bề mặt tinh thể và giai đoạn phản ứng bề mặt tức là sự kết tủa các ion lên bề mặt tinh thể. Giai đoạn nào cũng có thể quyết định tốc độ lớn của tinh thể. Nói chung, tốc độ khuếch tán phụ thuộc vào bản chất riêng của các ion và nồng độ của chúng, vào tốc độ khuấy trộn, nhiệt độ dung dịch, còn tốc độ phản ứng bề mặt phụ thuộc vào nồng độ, vào sự không tinh khiết trên bề mặt và các đặc thù phát triển tinh thể.

Các chất lạ có trong dung dịch có thể ảnh hưởng rõ rệt tới tốc độ xuất hiện kết tủa, hình dạng các hạt và độ tinh khiết của kết tủa. Ví dụ, các chất keo ưa nước như gelatin, thạch làm kìm hãm sự lớn của các tinh thể $BaSO_4$. Hồ tinh bột kìm hãm sự phát triển của các tinh thể CaF_2. Eozim kìm hãm sự phát triển của các tinh thể AgCl. Khi nồng độ eozim vượt quá $6.10^{-5}M$ thì không thấy xuất hiện kết tủa AgCl từ dung dịch quá bão hoà, v.v...

1.3. Sự muồi kết tủa

Khi để lâu kết tủa mới tách ra khỏi dung dịch nước cái thì xảy ra sự muồi nghĩa là kết tủa chuyển thành trạng thái tinh thể lớn hoàn chỉnh ít bị bẩn hơn. Sự muồi có thể xảy ra ở nhiệt độ thường cũng như ở nhiệt độ cao.



Hình 5.2. Sự phụ thuộc độ tan vào kích thước hạt

Theo I.M Kolthoff thì "sự muồi kết tủa bao gồm mọi biến đổi bất thuận nghịch của cấu trúc xảy ra khi đã tạo thành kết tủa". Các biến đổi này có thể bao gồm:

a) Sự hoà tan các tinh thể nhỏ và sự phát triển các tinh thể lớn. Nói cách khác, là các tinh thể nhỏ chuyển thành các tinh thể lớn. Nguyên nhân là do độ tan của các tinh thể nhỏ lớn hơn độ tan của các tinh thể lớn.

Sự phụ thuộc giữa độ tan S và kích thước hạt (*l*) được trình bày ở hình 5.2. Từ hình vẽ ta thấy độ tan thay đổi rất nhanh khi kích thước hạt rất bé, còn đối với các hạt lớn (đường kính 1 – 2*μm*) thì độ tan rất ít phụ thuộc kích thước hạt.

b) Sự kết tinh lại các tinh thể ban đầu, chủ yếu là sự trao đổi ion giữa các lớp bề mặt của pha rắn với dung dịch. Kết quả của sự trao đổi ion là các ion lạ đi ra khỏi mạng lưới tinh thể và tinh thể trở nên hoàn chỉnh hơn.

c) Sự chuyển động nhiệt của các ion (sự muồi nhiệt) làm cho tinh thể có cấu trúc hoàn chỉnh. Quá trình này xảy ra nhanh khi đun nóng.

d) Trong một số trường hợp có xảy ra sự biến đổi cấu trúc tinh thể để chuyển sang dạng bền hơn, ít tan hơn. Ví dụ, NiS lúc mới tách ra ở dạng α có tích số tan $10^{-18,5}$ nhưng sau đó chuyển sang dạng β, $K_s = 10^{-24}$ rất khó tan trong HCl. Cũng vậy CoS_α có $K_s = 10^{-20,4}$, sau khi muồi chuyển sang dạng β, $K_s = 10^{-24,7}$ cũng rất khó tan trong HCl.

e) Sự tương tác hoá học làm thay đổi thành phần hoá học của kết tủa. Trong đa số trường hợp có sự mất một phần hoặc toàn bộ nước kết tinh hoặc nước cấu trúc. Ví dụ, khi đun nóng các tinh thể $CaC_2O_4.2H_2O$, $CaC_2O_4.3H_2O$ sẽ chuyển thành $CaC_2O_4.H_2O$.

2. SỰ NHIỄM BẨN KẾT TỦA

Việc làm kết tủa thường được tiến hành trong dung dịch chứa các phân tử và các ion lạ khác nhau. Do có sự cộng kết và kết tủa sau mà kết tủa luôn luôn bị bẩn.

2.1. Sự cộng kết

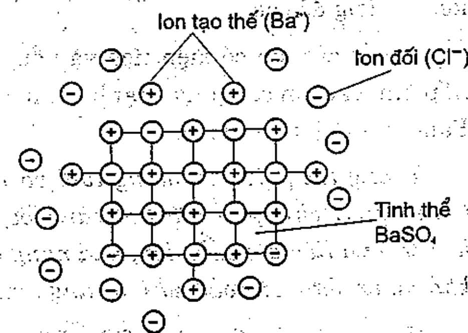
Hiện tượng các hợp chất lạ tách ra đồng thời với kết tủa chính trong điều kiện mà tự các hợp chất này chưa thể kết tủa được được gọi là *hiện tượng cộng kết.*

Cần phân biệt hai loại cộng kết: cộng kết do hấp phụ bề mặt và cộng kết do hấp tàng nghĩa là các ion lạ xâm nhập vào bên trong tinh thể trong suốt thời gian làm kết tủa.

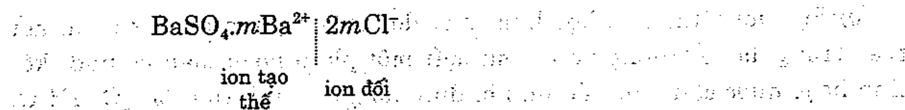
a) Cộng kết do hấp phụ bề mặt

– Hấp phụ các muối chứa ion cùng tên với ion trong kết tủa

Các ion trên bề mặt của mạng lưới tinh thể chưa được cân bằng về lực trường, vì vậy chúng có khuynh hướng tương tác với các ion ngược dấu (xem hình 5.3). Sự hấp phụ này xảy ra ưu tiên đối với các ion của mạng lưới tinh thể. Chẳng hạn, kết tủa $BaSO_4$ trong dung dịch có dư $BaCl_2$ sẽ ưu tiên hấp phụ ion Ba^{2+} và kết tủa sẽ tích điện dương. Các ion bị hấp phụ này được gọi là các "ion tạo thế". Để cân bằng điện tích, sẽ có một lượng ion tích điện ngược dấu (ion âm) kéo theo vào lớp dung dịch sát bề mặt pha rắn. Các ion tích điện ngược dấu này được gọi là các "*ion đối*". Sơ đồ quá trình hấp phụ bề mặt này được biểu diễn như sau:



Hình 5.3. Sự hấp phụ các ion vào bề mặt kết tủa

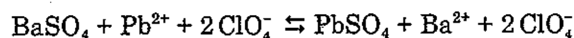


$$BaSO_4.mBa^{2+} \mid 2mCl^-$$

ion tạo thế — ion đối

– *Cộng kết do hấp phụ trao đổi ion*

Các ion của mạng lưới có thể trao đổi với các ion lạ có khả năng tạo hợp chất tương tự với hợp chất kết tủa. Ví dụ, khi lắc kết tủa của $BaSO_4$ với dung dịch $Pb(ClO_4)_2$ thì xảy ra sự trao đổi ion:

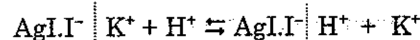


$$BaSO_4 + Pb^{2+} + 2ClO_4^- \leftrightarrows PbSO_4 + Ba^{2+} + 2ClO_4^-$$

bề mặt↓ dung dịch — bề mặt↓ dung dịch

và ion Pb^{2+} bị hấp phụ vào kết tủa.

Sự hấp phụ *trao đổi ion đối* cũng xảy ra. Ví dụ, khi rửa kết tủa AgI với axit hoặc muối amoni thì các ion H^+, hoặc NH_4^+ sẽ trao đổi với ion đối đã bị hấp phụ khi làm kết tủa.



$$AgI.I^- \mid K^+ + H^+ \leftrightarrows AgI.I^- \mid H^+ + K^+$$

Sự hấp phụ trao đổi ion tuân theo quy luật sau:

– Nếu các ion có mặt với nồng độ như nhau thì kết tủa ưu tiên hấp phụ ion có điện tích lớn và bán kính bé.

– Nếu các ion có điện tích như nhau thì sự hấp phụ ưu tiên xảy ra với ion có nồng độ cao.

– Nếu các ion có điện tích và nồng độ như nhau thì kết tủa sẽ ưu tiên hấp phụ các ion có áp lực mạnh với ion mạng lưới theo quy tắc hấp phụ của Paneth – Fajans – Hahn:

Tương tác giữa ion mạng lưới và ion đối càng mạnh khi hợp chất tạo thành giữa chúng có độ tan càng bé, độ phân li càng bé, mức độ cộng hoá trị của liên kết càng lớn, khả năng biến dạng của các anion càng cao và khả năng phân cực của cation càng lớn.

Ví dụ, kết tủa $BaSO_4.mSO_4^{2-}$ hấp phụ ion Ca^{2+} mạnh hơn Mg^{2+}; kết tủa $AgI.mAg^+$ hấp phụ ion CH_3COO^- mạnh hơn NO_3^-, vì $AgCH_3COO$ ít tan hơn; các halogenua bạc $AgX.nAg^+$ hấp phụ mạnh các ion chất màu R^- vì chúng

tạo được liên kết cộng hoá trị AgR, còn kết tủa $AgX.nX^-$ hấp phụ mạnh các cation chất màu R^+, kết tủa của $CuS.nS^{2-}$ hấp phụ mạnh ion H^+ vì tạo được H_2S ít phân li, v.v... Các quy luật này không áp dụng khi xảy ra sự tạo thành dung dịch rắn.

– *Hấp phụ phân tử hay hấp phụ cặp ion:* xảy ra khi cation và anion bị hấp phụ đồng thời vào các vị trí cạnh nhau trên bề mặt tướng rắn. Ví dụ ion K^+ và ion BrO_3^- bị hấp phụ đồng thời trên bề mặt kết tủa $BaSO_4$.

– *Hấp phụ đơn lớp* khi chất bị hấp phụ chỉ có thể chiếm trên mặt kết tủa một số vị trí nhất định, ví dụ sự hấp phụ các chất màu.

Sự hấp phụ là nguyên nhân quan trọng làm bẩn kết tủa. Đặc biệt, khi kết tủa có bề mặt rất lớn như kết tủa các hiđroxit, các sunfua, các halogenua bạc, các keo đông tụ có bề mặt rất lớn thường hấp phụ một lượng lớn các chất điện li lạ.

Khi làm kết tủa phải lựa chọn điều kiện để giảm tối đa lượng chất hấp phụ hoặc thay thế bằng các chất hấp phụ thích hợp để có thể đuổi chúng dễ dàng khi xử lí về sau. Chẳng hạn, để làm kết tủa AgCl nên dùng HCl mà không dùng clorua kim loại kiềm bởi vì HCl bị hấp phụ vào bề mặt kết tủa có thể bị đuổi dễ dàng khi nung. Khi làm kết tủa Fe^{3+} trong dung dịch có Ca^{2+}, Mg^{2+} bằng NH_3 thì kết tủa $Fe(OH)_3.nOH^-$ sẽ hấp phụ các ion đối Ca^{2+}, Mg^{2+}. Để hạn chế hấp phụ cần làm kết tủa khi có dư NH_4Cl. Ở đây NH_4Cl vừa có tác dụng làm giảm pH do đó làm giảm sự hấp phụ ion tạo thế OH^-, vừa đóng vai trò ion đối cạnh tranh với Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Ngược lại, nếu làm kết tủa $Fe(OH)_3$ khi có mặt Ni^{2+}, Co^{2+} thì nên làm kết tủa khi có NH_3 dư so với NH_4Cl, vì NH_3 tạo phức amin với Co^{2+}, Ni^{2+} mà các cation phức của chúng khó chạy đua với ion đối NH_4^+.

b) Cộng kết do hấp tàng

Các chất bẩn có thể xâm nhập vào bên trong kết tủa trong suốt quá trình làm kết tủa.

– *Hấp tàng hấp phụ:* các ion đối bị hấp phụ vào bề mặt tinh thể đang lớn nhanh chưa kịp giải hấp đã bị các lớp tiếp theo của chất kết tủa chồng lên.

Để khắc phục, cần làm kết tủa rất chậm.

– *Hấp tàng cơ:* Một lượng dung dịch nước cái bị giữ lại bên trong các lỗ trống hoặc các kẽ nứt của các tinh thể và khi tinh thể phát triển thì không

thoát ra ngoài. Việc rửa kết tủa không đuổi được các "túi nước" bị hấp tàng này. Khi nung kết tủa ở nhiệt độ cao thì áp suất trong các lỗ trống có thể làm bẻ gẫy các hạt và đẩy dung môi ra, nhưng các tạp chất có trong dung dịch vẫn giữ lại trong kết tủa.

– *Sự tạo thành dung dịch rắn:* Các ion của kết tủa có thể bị thay thế bởi các ion có điện tích và kích thước gần nhau khi hai muối đều kết tinh trong cùng một hệ. Đó là sự thay thế đồng hình hoặc sự tạo thành dung dịch rắn. Các ion có cùng điện tích có thể *thay thế đồng hình đồng hoá trị* nếu kích thước của chúng không chênh nhau quá 10 – 15%. Các ion hoá trị khác nhau (±1 đơn vị) có thể *thay thế đồng hình dị hoá trị* nếu kích thước không chênh nhau quá 10%. Quy tắc này không thể áp dụng đối với các ion tạo mạng lưới khác nhau khi kết tinh hoặc tạo thành mạng lưới kim loại hoặc nửa kim loại. Ví dụ AgBr và AgCl tạo thành dung dịch rắn vì r_{Br^-} = 1,96Å, r_{Cl^-} = 1,81Å còn AgBr và AgI không tạo thành dung dịch rắn vì hệ kết tinh khác nhau mặc dầu r_{I^-} = 2,20Å. AgCl và AgI không tạo dung dịch rắn vì kích thước ion quá khác nhau. Các chất có tính chất hoá học khác nhau cũng có thể tạo dung dịch rắn, ví dụ $KMnO_4$ cộng kết với $BaSO_4$ do tạo dung dịch rắn ($r_{Ba^{2+}}$ = 1,43Å ≈ r_{K^+} = 1,33Å; $r_{SO_4^{2-}}$ = 2.95Å ≈ $r_{MnO_4^-}$ = 2,80Å), vì vậy kết tủa $BaSO_4$ tách ra trong dung dịch $KMnO_4$ sẽ có màu hồng $(Ba,K)(SO_4MnO_4)$.

Sự tạo thành dung dịch rắn gây phức tạp khá nhiều cho công việc phân tích. Việc rửa kết tủa hoặc kết tinh lại không cho phép loại trừ hết tạp chất. Để hạn chế, cần thay đổi điều kiện làm kết tủa, thay đổi thứ tự cho thuốc thử, thay đổi điện tích của ion có khả năng tạo dung dịch rắn với kết tủa chính, v.v...

2.2. Sự kết tủa sau

Khi dung dịch chứa hai ion có thể bị kết tủa bởi cùng một thuốc thử, trong đó ion thứ nhất bị kết tủa nhanh, còn ion thứ hai bị kết tủa rất chậm trong điều kiện làm kết tủa riêng rẽ, thì kết tủa của ion thứ nhất bao giờ cũng bị bẩn bởi kết tủa của ion thứ hai. Ví dụ ion Mg^{2+} rất khó kết tủa bởi $C_2O_4^{2-}$, mặc dầu trong dung dịch quá bão hoà. Tuy vậy, khi làm kết tủa ion Ca^{2+} bằng $C_2O_4^{2-}$ nếu có mặt Mg^{2+} thì sau khi CaC_2O_4 tách ra, trên bề mặt

của kết tủa này bao giờ cũng có MgC_2O_4. Hiện tượng này được gọi là *sự kết tủa sau*, vì kết tủa tạp chất xuất hiện sau khi kết tủa chính đã tách ra.

Từ những điều đã trình bày ở trên ta có thể rút ra một số điều kiện làm kết tủa để giảm đến mức thấp nhất lượng tạp chất bị cộng kết vào kết tủa:

– Nồng độ ion lạ trong dung dich cần làm kết tủa phải càng bé càng tốt.

– Phải tạo được kết tủa to hạt bằng cách làm kết tủa bằng các dung dịch thuốc thử loãng, nóng và trộn nhanh khi thêm thuốc thử.

– Thay các ion lạ, nếu được thì nên dùng các ion ít có ái lực với ion của kết tủa (quy tắc Paneth – Fajans – Haln).

– Cần đuổi các ion có khuynh hướng cộng kết mạnh ra khỏi dung dịch hoặc chuyển sang các ion khác có điện tích ngược dấu hoặc điện tích thấp hơn.

– Lựa chọn chất làm kết tủa và thay đổi môi trường làm kết tủa ion xác định sao cho trong dung dịch không có các ion cùng kích thước với các ion của kết tủa (thêm chất tạo phức phụ, thay đổi pH, v.v...).

– Lựa chọn thứ tự cho thuốc thử để làm giảm sự hấp tàng và hấp phụ các ion lạ xuống mức thấp nhất.

– Có thời gian làm muồi cần thiết và thích hợp.

– Lựa chọn nước rửa thích hợp để có thể thay thế các chất bị cộng kết bằng các chất khác có để đuổi dễ dàng khi xử lí.

3. DUNG DỊCH KEO

Trong nhiều trường hợp khi làm kết tủa, do sự xuất hiện vô số trung tâm kết tinh mà các tinh thể nhỏ không lớn lên được và tồn tại khá lâu trong dung dịch tạo nên một hệ vi dị thể. Các hệ này được gọi là *các dung dịch keo*.

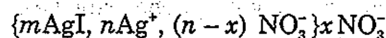
3.1. Tính chất của dung dịch keo

Các hạt keo có kích thước từ 0,1μm – 1nm[1] không nhìn thấy được bằng kính hiển vi thường, nhưng có thể phát hiện bằng kính siêu vi. Các hạt keo đi qua giấy lọc thường[2] và chỉ bị giữ lại trên giấy lọc siêu vi (ví dụ màng collođion).

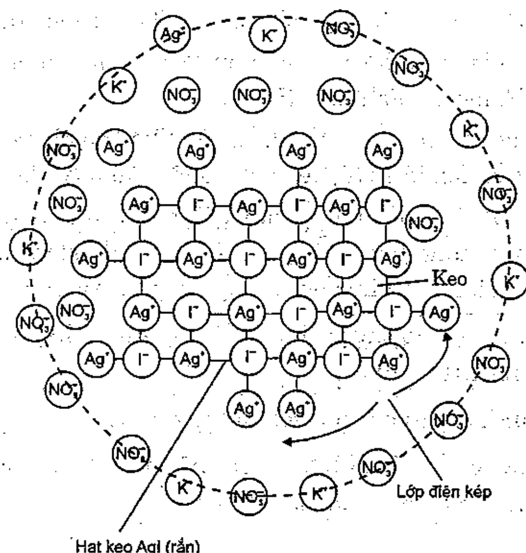
[1] 1μm = $10^{-6}m$; 1nm = $10^{-9}m$; 1Å = 0,1 miliμm.

[2] Kích thước lỗ ≈ 1μm.

Các hạt keo mang điện tích do sự hấp phụ các ion tạo thế. Các phần tử này hút các ion đối có điện tích ngược dấu tạo nên một lớp điện kép ngăn cản không cho các hạt keo đông tụ. Tập hợp các hạt keo cùng lớp điện kép được gọi là mixen. Ví dụ, mixen keo AgI được hình thành trong dung dịch có $AgNO_3$ dư được mô tả bằng sơ đồ:

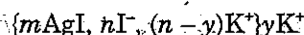


$$\{mAgI, nAg^+, (n-x)\ NO_3^-\}x\,NO_3^-$$



Hình 5.4. Mixen keo AgI trong dung dịch $AgNO_3$

và trong dung dịch KI dư:

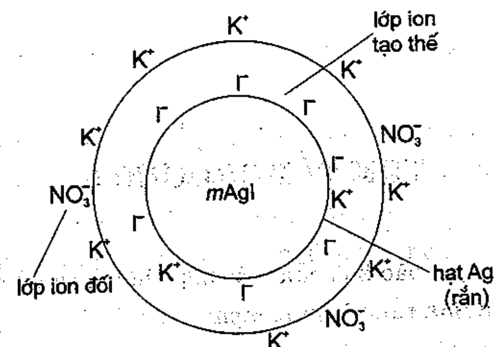


$$\{mAgI, nI^-, (n-y)K^+\}yK^+$$

Tính chất quan trọng của các dung dịch keo là khả năng đông tụ dưới tác dụng của chất điện li.

Có hai loại hệ keo: keo kị dung môi (nếu dung môi là nước thì gọi là keo kị nước) và keo ưa dung môi (ưa nước). Các keo kị nước có độ nhớt thấp thường được gọi là "xôn", dễ bị đông tụ bởi các chất điện li. Kết tủa bị đông tụ chứa ít nước. Ví dụ, các dung dịch keo S, Au, AgI, As_2S_3.

Keo ưa nước có độ nhớt lớn, thường được gọi là "gen", ít bị ảnh hưởng của chất điện li. Muốn làm đông tụ phải dùng một lượng lớn chất điện li. Khối đông tụ giữ nước rất mạnh. Thuộc loại này có các dung dịch keo của tinh bột, protein, axit silic, nhôm hiđroxit, v.v...



Hình 5.5. Mixen keo AgI trong dung dịch KI

3.2. Sự đông tụ và pepti hoá

Nếu ta làm mất điện tích của các hạt keo, nghĩa là phá huỷ lớp điện kép thì các hạt keo sẽ kết tụ và lắng xuống thành kết tủa. Hiện tượng này được gọi là ***sự đông tụ***. Có nhiều nguyên nhân làm đông tụ như sự muối, sự thay đổi nhiệt độ, tác dụng cơ, ánh sáng, v.v..., nhưng ảnh hưởng của các chất điện li là quan trọng nhất.

Mọi ion của chất điện li có điện tích ngược dấu với điện tích hạt keo (hay điện tích cùng dấu với điện tích ion đối) đều có khả năng đông tụ.

Điện tích của ion làm đông tụ đóng vai trò quan trọng. Khả năng đông tụ của các ion hoá trị 1, 2, 3, 4, 6 tỉ lệ với 1 : 50 : 570 : 1700 : 14000. Khả năng đông tụ của các ion cùng hoá trị tăng theo bán kính ion.

Khi có mặt các chất điện li thì bề dày của lớp điện kép xung quanh hạt keo giảm đến một giá trị tới hạn nào đó thì các hạt keo sẽ tự đông tụ lại.

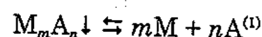
Trong quá trình đông tụ keo có sự trao đổi cân bằng giữa các ion làm đông tụ với các ion đối và ion tạo thế nên kết tủa tạo thành sau khi đông tụ luôn bị nhiễm bẩn bởi sự có mặt của các chất điện li làm đông tụ.

Khi rửa kết tủa keo đã đông tụ bằng nước cất thì có sự pha loãng làm giảm nồng độ các ion trong dung dịch, bề dày lớp điện kép tăng lên, khoảng cách giữa các hạt keo tăng và các hạt keo lại đẩy nhau và có sự tạo trở lại dung dịch keo. Đó là hiện tượng ***pepti hoá***.

Để tránh hiện tượng này cần rửa kết tủa bằng một dung dịch của chất điện li thích hợp, ví dụ rửa kết tủa AgCl bằng HNO_3, rửa kết tủa NiS bằng dung dịch chứa ion NH_4^+. Kết tủa đã được muối hoá lâu ít bị pepti hoá.

TÓM TẮT CHƯƠNG 5

1. Trong dung dịch bão hoà của một hợp chất ít tan trong nước luôn có cân bằng động giữa pha rắn và dung dịch:



$$M_mA_n\downarrow \leftrightharpoons mM + nA^{(1)}$$

Khi cân bằng ta có biểu thức tích số tan (K_s):

$$(M)^m(A)^n = K_s$$

Trong trường hợp gần đúng khi các hệ số hoạt độ các ion bằng đơn vị thì tích số tan K_s được coi như tích số tan nồng độ K_s^c:

$$[M]^m[A]^n = K_s^c$$

Tích số ion của hợp chất ít tan là tích nồng độ các ion trước khi xảy ra phản ứng kết tủa, có biểu thức giống hoàn toàn K_s^c nhưng không phải là K_s^c.

$$C_M^m.C_A^n \neq K_s^c$$

Nếu tích số ion bé hơn K_s^c, ta có dung dịch chưa bão hoà, kết tủa chưa xuất hiện, hợp chất còn có thể tan tiếp tục. Nếu tích số ion vượt quá K_s^c thì dung dịch là quá bão hoà và có kết tủa xuất hiện. Muốn có kết tủa xuất hiện thì điều kiện cần là tích số ion phải vượt quá tích số tan. Muốn hoà tan kết tủa phải tạo điều kiện để tích số ion giảm so với K_s^c.

2. Phản ứng tạo thành hợp chất ít tan phụ thuộc nhiều yếu tố: lượng dư thuốc thử, pH của dung dịch, nồng độ chất tạo phức phụ.

Việc đánh giá khả năng hoà tan của kết tủa thường phức tạp do sự có mặt của các quá trình phụ. Để đánh giá chính xác cần mô tả đầy đủ các

(1) Không ghi điện tích ion

cân bằng xảy ra và tuỳ điều kiện cụ thể tìm cách đánh giá để loại trừ các cân bằng thứ yếu.

Trong trường hợp đơn giản khi có thể bỏ qua các quá trình phụ (bỏ qua sự tạo phức hiđroxo khi môi trường rất axit, không kể sự proton hoá ở pH cao, v.v...) thì có thể đánh giá gần đúng cân bằng tan theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng giữa pha rắn và dung dịch bão hoà.

3. Nói chung thuốc thử dư làm giảm độ tan của kết tủa. Tuy vậy trong trường hợp khi thuốc thử không phản ứng với kết tủa thì cũng không nên dùng quá dư thuốc thử vì ngoài hiệu ứng làm chuyển dịch cân bằng tan sang phía tạo thành pha rắn, còn có hiệu ứng pha loãng.

Trong trường hợp khác khi thuốc thử phản ứng với kết tủa do tạo thành phức chất hoặc do tính chất lưỡng tính của các ion thì độ tan phụ thuộc mạnh vào lượng thuốc thử. Nên dùng các thuốc thử giải phóng chậm ion làm kết tủa trong quá trình phản ứng.

4. Trong trường hợp phức tạp do các quá trình phụ gây ra thì có thể đánh giá gần đúng quá trình hoà tan bằng cách sử dụng tích số tan điều kiện. Biểu thức tích số tan điều kiện phụ thuộc pH, nồng độ chất tạo phức phụ. Các đại lượng này hoặc đã được cho sẵn hoặc phải đánh giá gần đúng theo điều kiện đã cho.

5. Khi các ion khác nhau có khả năng tạo kết tủa với *i* độ tan khác nhau thì có thể sử dụng phương pháp kết tủa từng phần để tách các ion. Khả năng tách phụ thuộc vào quan hệ giữa tích số tan của lượng chất kết tủa và quan hệ nồng độ của các ion.

6. Để hoà tan các kết tủa cần sử dụng các thuốc thử có khả năng tạo được các hợp chất ít phân li (các axit, bazơ yếu, các phức chất) hoặc các tác nhân oxi hoá– khử. Trong mọi trường hợp khả năng hoà tan kết tủa phụ thuộc tích số tan của kết tủa, phụ thuộc hằng số phân li của thuốc thử, hằng số bền của hợp chất tạo thành khi hoà tan.

Trong trường hợp đơn giản có thể tổ hợp các cân bằng để đánh giá hằng số của cân bằng hoà tan kết tủa trong thuốc thử đã chọn.

Đối với các kết tủa không thể hoà tan trực tiếp bằng thuốc thử thì phải dùng phản ứng hoá học để chuyển sang dạng thích hợp có thể hoà tan trong thuốc thử thích hợp.

7. Trong quá trình hình thành, các kết tủa có khuynh hướng hấp phụ các ion lạ có mặt trong dung dịch. Sự hấp phụ có thể xảy ra do sự cộng kết bề mặt, sự hấp tàng hoặc sự kết tủa sau. Để hạn chế sự hấp phụ cần thay đổi điều kiện làm kết tủa, lựa chọn các chất rửa thích hợp để có thể đuổi dễ dàng các tạp chất khi xử lí về sau.

Trong một số trường hợp có sự tạo thành dung dịch keo mà bản chất là do các phần tử hấp phụ các ion tích điện, tạo nên một lớp điện kép ngăn cản các hạt keo tự đông tụ thành kết tủa. Để làm đông tụ các dung dịch keo cần sử dụng các chất điện li thích hợp khi đun nóng. Các kết tủa tạo thành do sự đông tụ các hạt keo đều bị bẩn, cần được rửa bằng dung dịch chất điện li thích hợp để tránh hiện tượng pepti hoá (tái tạo lại dung dịch keo).

BÀI TẬP CHƯƠNG 5

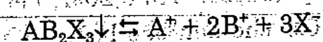
5.1. Phân biệt dung dịch bão hoà, chưa bão hoà và quá bão hoà. Cho ví dụ.

***5.2.** Thiết lập biểu thức tích số tan đối với các hợp chất sau: $Ca_3(PO_4)_2$; $Mg(OH)_2$; $MgNH_4PO_4$; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; $CaHPO_4$.

Phân biệt biểu thức tích số tan nhiệt động và tích số tan nồng độ.

***5.3.** Độ tan của $Ca(OH)_2$ trong dung dịch bão hoà bằng $1,1.10^{-2}M$. Tính tích số tan của $Ca(OH)_2$. Tính có kể đến ảnh hưởng của lực ion và khi coi hệ số hoạt độ các phần tử bằng 1,0.

***5.4.** Trong dung dịch bão hoà của muối AB_2X_3 có cân bằng:



$$AB_2X_3\downarrow \rightleftarrows A^+ + 2B^+ + 3X^-$$

Nồng độ ion X^- trong dung dịch bão hoà bằng $4,5.10^{-3}M$.

a) Tính tích số tan của AB_2X_3.

b) Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch ACl 0,10*M*, giải thích lí do thay đổi độ tan.

c) Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch BCl $5,0.10^{-6}M$.

***5.5.** Hãy cho biết ảnh hưởng của các chất đến độ tan *S* của kết tủa trong các trường hợp sau:

a) NH_4Cl đến *S* của $MgNH_4PO_4$

b) NH_3 đến *S* của $Mg(OH)_2$

c) H^+ đến *S* của $CaCO_3$

d) NH_3 đến *S* của Ag_2CrO_4

e) NaOH đến *S* của $PbSO_4$

Giải thích tại sao.

***5.6.** Tính độ tan của AgSCN trong dung dịch bão hoà AgSCN.

a) Khi có mặt NH_4SCN 0,10*M*.

b) Khi có mặt $AgNO_3$ 0,050*M*.

*5.7. Lắc 1 *gam* $CaCO_3$ trong 1 *lít* dung dịch NaOH 0,100*M* cho đến cân bằng. Tính nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch.

*5.8. Lấy 1 *ml* dung dịch thu được trong 5.7 trộn với 1 *ml* dung dịch H_2SO_4 0,050M có hiện tượng gì xảy ra?

*5.9. Trộn 1 *ml* K_2CrO_4 0,120*M* với 2,0 *ml* $Ba(OH)_2$ 0,0090*M*. Có kết tủa $BaCrO_4$ xuất hiện hay không?

*5.10. Trộn 1,0 *ml* H_2SO_4 0,050*M* với 1 *ml* $Pb(NO_3)_2$ 0,020*M* có hiện tượng gì xảy ra?

*5.11. Trộn 5,0 *ml* $H_2C_2O_4$ 0,020*M* với 5,0 *ml* $CaCl_2$ 0,0080*M* có hiện tượng gì xảy ra?

*5.12. Tính nồng độ $Na_2C_2O_4$, phải có trong dung dịch $CaCl_2$ 0,100*M* sao cho $pCa = -lg[Ca^{2+}] = 3,00$.

*5.13. Cho H_2S lội qua dung dịch $CuCl_2$ 0,010*M*; HCl 0,20*M*; $FeCl_3$ 0,010*M* và $ZnCl_2$ 0,010*M* và $MnCl_2$ 0,010*M* cho đến bão hoà. Có hiện tượng gì xảy ra? Giải thích. Biết rằng nồng độ H_2S trong dung dịch bão hoà bằng 0,10*M*.

*5.14. Trộn 1,00 *ml* dung dịch nước H_2S bão hoà ($C_{H_2S} = 0,100M$) với 1,00 *ml* $CuCl_2$ 0,010*M*, HCl 0,100*M* và $ZnCl_2$ 0,0100*M*. Có hiện tượng gì xảy ra?

*5.15. Tính tích số tan điều kiện của $BaCO_3$ ở pH = 6 và tính độ tan của $BaCO_3$ ở điều kiện đó.

★5.16. Tính tích số tan điều kiện của $Fe(OH)_3$ trong dung dịch NaF 1,0*M* và NaOH 0,01*M*. Tính pH của dung dịch và độ tan của $Fe(OH)_3$.

★5.17. Tính tích số tan điều kiện và độ tan của $PbCrO_4$ trong dung dịch có pH = 5,0 được thiết lập bằng hệ đệm CH_3COOH và CH_3COONa có tổng nồng độ 1,00 *M*.

*5.18. Thêm dần dần từng giọt Na_2SO_4 vào 1 *ml* hỗn hợp $BaCl_2$ 0,0010*M* và 0,100*M* $CaCl_2$. Có hiện tượng gì xảy ra? Kết tủa nào sẽ xuất hiện trước? Khi kết tủa thứ hai bắt đầu xuất hiện thì nồng độ của ion thứ nhất còn lại bằng bao nhiêu? Có thể kết tủa hoàn toàn tất cả các ion có mặt bằng Na_2SO_4 được hay không?

*5.19. Tính độ tan của $Al(OH)_3$ trong dung dịch bão hoà $Al(OH)_3$ ở pH = 4,00.

★5.20. Tính độ tan của $Cd(OH)_2$ trong dung dịch bão hoà $Cd(OH)_2$ có $[NH_3] = 1,0.10^{-2}M$ và pH của dung dịch bằng 9,00.

*5.21. Tính độ tan của Ag_2S trong dung dịch NH_3 1,00*M*.

*5.22. Đánh giá khả năng hoà tan của ZnS trong CH_3COOH 0,010*M*.

*5.23. Đánh giá khả năng hoà tan của HgS trong HNO_3 1,0*M*.

*5.24. Hãy kể các thuốc thử có thể dùng để hoà tan các kết tủa:

Ag_2S; $PbCrO_4$; $Cr(OH)_3$; FeS; $Mg(OH)_2$; MnO(OH)$_2$; $Co(OH)_2$; CuS; PbI_2; $Co(OH)_3$; HgS; AgCl.

*5.25. a) Lắc 1 *gam* $CaSO_4$ với 10,00 *ml* Na_2CO_3 1,0*M* cho đến cân bằng có hiện tượng gì xảy ra?

★b) Tách lấy dung dịch ra khỏi kết tủa. Trộn 1,0 *ml* dung dịch thu được với 1,0 *ml* $H_2C_2O_4$ 0,10*M*. Có hiện tượng gì xảy ra?

*5.26. Lắc 1*gam* $BaSO_4$ với 10,00 *ml* K_2CO_3 1,0*M* cho đến cân bằng.

a) Có hiện tượng gì xảy ra?

★b) Tách lấy dung dịch ra khỏi kết tủa. Trộn 1,0 *ml* dung dịch thu được với 1,0 *ml* K_2CrO_4 1,0*M*. Có hiện tượng gì xảy ra?

5.27. Hãy phân tích các nguyên nhân làm bẩn kết tủa. Phân biệt sự cộng kết, sự hấp tàng, sự kết tủa sau, sự tạo thành dung dịch rắn. Cho ví dụ minh hoạ.

*5.28. Thế nào là dung dịch keo? Nêu cấu tạo của hạt keo trong các trường hợp sau:

a) Keo As_2S_3 khi có dư H_2S.

b) Keo $Fe(OH)_3$ khi có dư kiềm.

c) Keo AgCl khi có dư $AgNO_3$.

*5.29. Nguyên tắc của sự đông tụ keo. Cho ví dụ.

*5.30. Nguyên nhân của sự pepti hoá. Cách khắc phục?

Chương 6

CÂN BẰNG PHÂN BỐ CHẤT TAN GIỮA HAI DUNG MÔI KHÔNG TRỘN LẪN

Quy luật phân bố chất tan giữa 2 dung môi không trộn lẫn với nhau (thường là một dung môi có cực và một dung môi không phân cực) là cơ sở quan trọng để xây dựng quy trình chiết có ý nghĩa rất lớn trong Hoá học để tách, làm giàu và định lượng các chất.

Trong chương này sẽ xét đến các đại lượng định lượng đặc trưng cho cân bằng phân bố chất tan giữa hai dung môi không trộn lẫn như hằng số phân bố K_D, hệ số phân bố D, hệ số chiết, hằng số chiết; các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng phân bố như pH, chất tạo phức và ứng dụng phân tích của quá trình chiết.

§1. SỰ PHÂN BỐ CHẤT TAN GIỮA NƯỚC VÀ DUNG MÔI KHÔNG TRỘN LẪN VỚI NƯỚC

1. SỰ CHIẾT

Nếu chất A tan được trong cả hai dung môi S_1 và S_2 không tan vào nhau thì khi lắc một ít dung dịch A trong S_1 với một ít dung môi S_2 thì một phần chất A sẽ chuyển từ S_1 sang S_2 cho đến khi cân bằng sau được thiết lập:

$$(A)_{S_1} \leftrightarrows (A)_{S_2} \quad (6.1)$$

Tại thời điểm cân bằng, tốc độ chuyển A từ S_1 vào S_2 và tốc độ chuyển ngược lại A từ S_2 vào S_1 bằng nhau. Quá trình xảy ra cũng được gọi là *quá trình chiết* chất A từ dung dịch A trong S_1 bằng dung môi S_2.

Trong Hoá học Phân tích ta thường chiết các chất tan trong nước bằng các dung môi hữu cơ không tan trong nước như tetraclorua cacbon, clorofom, ete, v.v...

Các chất chiết được bởi các dung môi hữu cơ bao gồm:

1.1. Các chất vô cơ

– Một số đơn chất như I_2; Br_2 chiết được bởi $CHCl_3$; CCl_4; benzen v.v...

– Một số phức chất ngay cả rất ít bền trong dung dịch nước: các phức clorua, bromua, iođua, thioxianat, v.v..., các axit dị đa, photphovanađat, molipđat, v.v...

Ví dụ, $Fe(SCN)_3$ chiết được bởi ete (cho màu đỏ), bởi hexon (metylisobutyl xeton) (cho màu đỏ tím). Các axit phức $HAuCl_4$; $HAuBr_4$; $HFeBr_4$; v.v... chiết được bằng các dung môi hữu cơ chứa oxi.

1.2. Các hợp chất hữu cơ

– Các phân tử không phân li hoặc phân li một phần trong nước (các axit, bazơ hữu cơ).

– Các phức chất giữa ion kim loại và thuốc thử, trong đó đáng chú ý là các phức càng và các liên hợp ion.

Ví dụ, nhiều kim loại (Cu^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} v.v...) chiết được bởi dung dịch đithizon (điphenylthiocacbazon) trong CCl_4 hoặc $CHCl_3$ do sự tạo thành hợp chất nội phức tan trong dung môi hữu cơ.

Anion BiI_4^- tạo liên hợp ion với cation rozamin B $(C_{16}H_{33})_4N^+$ chiết được bởi benzen.

2. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ

2.1. Hằng số phân bố [1]

Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng (6.1) ta có:

$$\frac{(A)_{S_2}}{(A)_{S_1}} = K_D \qquad (6.2)$$

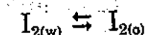
[1] Trong một số tài liệu, K_D được gọi là hệ số phân bố (distribution coefficient), còn D được gọi là tỉ số phân bố (distribution ratio).

Ở đây $(A)_{S_1}$ là hoạt độ chất A trong dung môi S_1;

$(A)_{S_2}$ là hoạt độ chất A trong dung môi S_2;

K_D là hằng số phân bố, phụ thuộc nhiệt độ, bản chất của các chất tan, và dung môi.

Ví dụ, sự phân bố I_2 giữa nước (w) và dung môi hữu cơ (o):



$$I_{2(w)} \leftrightarrows I_{2(o)}$$

$$\frac{(I_2)_o}{(I_2)_w} = K_D$$

Thay hoạt độ các chất bằng nồng độ, biểu thức (6.2) sẽ chuyển thành:

$$\frac{[A]_{S_2}}{[A]_{S_1}} = K_D \cdot \frac{f_{A_1}}{f_{A_2}} = K_D^c \qquad (6.3)$$

Ở đây f_{A_1} và f_{A_2} là hệ số hoạt độ của A trong dung môi S_1 và trong dung môi S_2; K_D^c là hằng số phân bố nồng độ. Thông thường các chất chiết được là những hợp chất trung hoà điện tích (phân tử hoặc cặp liên hợp ion) nên ở lực ion thấp có thể coi gần đúng hệ số hoạt độ gần bằng 1 và có thể coi $K_D \approx K_D^c$.

2.2. Hệ số phân bố

Trong thực tế, bên cạnh quá trình chiết, còn có các quá trình phụ xảy ra trong nước (phản ứng axit – bazơ, tạo phức) và trong pha hữu cơ (liên hợp), do đó người ta dùng đại lượng ***hệ số phân bố D để đặc trưng định lượng quá trình chiết***. *D* là tỉ số giữa tổng nồng độ cân bằng các dạng tồn tại của chất tan trong pha hữu cơ với tổng nồng độ chất tan trong pha nước:

$$D_A = \frac{\sum[A]_o}{\sum[A]_w} = \frac{\text{Tổng nồng độ cân bằng các dạng của A trong pha hữu cơ}}{\text{Tổng nồng độ cân bằng các dạng của A trong pha nước}} \qquad (6.4)$$

Thực chất, thì D_A chính là ***hằng số phân bố điều kiện*** của A

$$D_A = K_D' = \frac{[A]_o'}{[A]_w'} \qquad (6.5)$$

D_A phụ thuộc vào pH, nồng độ chất tạo phức phụ ở trong pha nước, nồng độ thuốc thử trong pha hữu cơ.

Ví dụ 6.1: Chiết dung dịch iot tan trong KI bằng $CHCl_3$

– Cân bằng tạo phức trong nước:



$$I_2 + I^- \leftrightarrows I_3^- \qquad \beta$$

– Cân bằng phân bố của phân tử iot giữa hai pha:

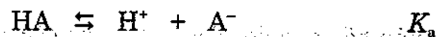


$$(I_2)_w \leftrightarrows (I_2)_o \qquad K_D$$

$$K_D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w}$$

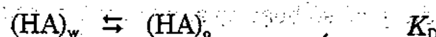
$$D_{I_2} = K_D' = \frac{[I_2]_o}{[I_2]+[I_3^-]} = \frac{[I_2]_o}{[I_2](1+\beta[I^-])} = K_D.\frac{1}{1+\beta[I^-]} \qquad (6.6)$$

Ví dụ 6.2: Chiết axit HA bằng rượu isoamylic. Ngoài quá trình phân li của axit HA trong pha nước



$$HA \leftrightarrows H^+ + A^- \qquad K_a$$

còn có quá trình chiết HA vào pha hữu cơ:



$$(HA)_w \leftrightarrows (HA)_o \qquad K_D$$

Ta có: $K_D = \dfrac{[HA]_o}{[HA]_w}$

$$D_{HA} = K_D' = \frac{[HA]_o}{[HA]+[A^-]} = \frac{[HA]_o}{[HA](1+K_a^{-1}h)} = K_D\frac{h}{h+K_a}$$

$$D_{HA} = K_D\alpha_{HA} \qquad (6.7)$$

$\alpha_{HA} = \dfrac{h}{h+K_a}$ là phân số nồng độ của HA trong pha nước.

2.3. Hiệu suất chiết ($E\%$) là tỉ số giữa tổng lượng chất chiết được trong dung môi hữu cơ với tổng lượng chất có trong nước trước khi bị chiết.

$$E\% = \frac{\Sigma [A]_o V_o}{\Sigma [A]_o V_o + \Sigma [A]_w V_w} 100\% \qquad (6.8)$$

Chia cả hai số hạng của (6.7) cho $\Sigma[A]_o V_o$ và sau khi tổ hợp cần thiết ta có:

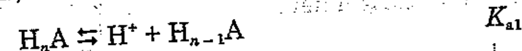
$$E\% = \frac{100\% D_A}{D_A + \dfrac{V_w}{V_o}} \qquad (6.9)$$

Rõ ràng, hiệu suất chiết phụ thuộc hệ số phân bố D và tỉ số thể tích pha nước và pha hữu cơ dùng để chiết.

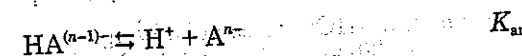
§2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH CHIẾT

1. ẢNH HƯỞNG CỦA pH

Trường hợp thường gặp khi các chất bị chiết là các axit hoặc bazơ yếu. Chẳng hạn, khi chiết axit H_nA ta có các quá trình sau:



$$H_nA \leftrightarrows H^+ + H_{n-1}A \qquad K_{a1}$$



$$HA^{(n-1)-} \leftrightarrows H^+ + A^{n-} \qquad K_{an}$$



$$(H_nA)_w \leftrightarrows (H_nA)_o \qquad K_D$$

Hệ số phân bố:

$$D_{H_nA} = \frac{[H_nA]_o}{\sum_{i=0}^{n}[H_iA]_w} = \frac{[H_nA]_o}{[H_nA]_w\,\alpha_{H_nA}^{-1}} = K_D\alpha_{H_nA} \qquad (6.10)$$

$$\alpha_{H_nA} = \frac{h^n}{h^n + K_{a1}h^{n-1} + ... + K_{a1}...K_{an}} \qquad (6.11)$$

Từ (6.9) ta cũng thấy $E\%$ phụ thuộc pH:

$$E\% = \frac{100\%.K_D\alpha_{H_nA}}{K_D\alpha_{H_nA} + \dfrac{V_w}{V_o}}$$

Nếu $V_w = V_o$ thì $E\% = \dfrac{100\% K_D}{K_D + \alpha^{-1}_{H_nA}}$ (6.12)

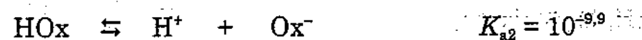
Với α_{H_nA} tính theo (6.11).

Từ (6.11) và (6.12) ta thấy hệ số phân bố cũng như hiệu suất chiết đặc trưng cho khả năng chiết thuốc thử tỉ lệ thuận với hằng số phân bố K_D và tỉ lệ nghịch với hằng số phân li axit của thuốc thử K_{a1}. Nếu axit càng ít phân li và tan càng nhiều trong dung môi hữu cơ thì khả năng chiết càng lớn.

Đối với một axit đã cho thì hệ số phân bố phụ thuộc pH. Nếu $h >> K_{a1}$ nghĩa là dung dịch rất axit đến mức thuốc thử tồn tại chủ yếu dưới dạng phân tử không phân li H_nA thì D_{H_nA} không thuộc pH và bằng K_D. Nếu $h << K_{a1}$ thì D_{H_nA} tỉ lệ thuận với $[H^+]$: $D_{H_nA} = K_D \dfrac{h}{K_{a1}}$ (coi $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{an}$) nghĩa là pH càng giảm, khả năng chiết càng nhiều.

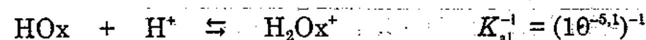
Ví dụ 6.3: Xét khả năng chiết 8–hiđroxiquinolin (oxin) bằng clorofom.

Trong dung dịch nước của oxin (HOx) có các cân bằng:



$HOx \rightleftharpoons H^+ + Ox^-$ $\quad K_{a2} = 10^{-9,9}$

Oxin $\quad$ Ion oxinat



$HOx + H^+ \rightleftharpoons H_2Ox^+$ $\quad K^{-1}_{a1} = (10^{-5,1})^{-1}$

Ion oxini

Khi chiết bằng clorofom :



$HOx \rightleftharpoons HOx$ $\quad K_D = 720$

(nước) $\quad$ ($CHCl_3$)

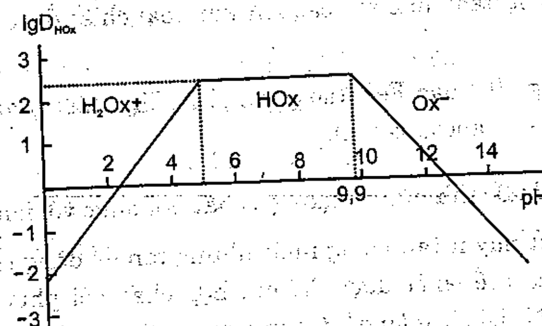
Trong môi trường axit pH < 5, oxin tồn tại trong nước ở dạng H_2Ox^+, rất ít phân tử oxin HOx, do đó rất ít oxin bị chiết vào $CHCl_3$. Ở pH > 10, oxin tồn tại trong nước chủ yếu ở dạng oxinat Ox^-, do đó oxin cũng không bị chiết vào $CHCl_3$. Trong môi trường trung tính, oxin tồn tại trong nước chủ yếu ở dạng phân tử HOx và bị chiết lên dung môi hữu cơ.

Hệ số phân bố:

$$D = \frac{[HOx]_{CHCl_3}}{[HOx] + [H_2Ox^+] + [Ox^-]} = \frac{[HOx]_o}{[HOx]\alpha^{-1}_{HOx}} = K_D \frac{K_{a1}h}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$$

$$D_{HOx} = 720 \frac{10^{-5,1}h}{h^2 + 10^{-5,1}h + 10^{-15}}$$

Đường cong phụ thuộc hệ số phân bố D với pH của oxin có trên hình 6.1.



Hình 6.1. Sự phụ thuộc D_{HOx} của oxin giữa H_2O và $CHCl_3$ theo pH

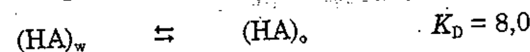
Ví dụ 6.4: Dung dịch axit axetic (HAx) 0,28*M* được thêm NaOH cho đến pH = 5, và được chiết bằng ete. Hệ số phân bố $D = 0{,}167$. Tính K_D.

Cho $pK_a = 4{,}76$

Từ $D = K_D \dfrac{h}{K_a + h}$

$$K_D = 0{,}167 \frac{1{,}74.10^{-5} + 10^{-5}}{10^{-5}} = 0{,}458.$$

Ví dụ 6.5: Dung dịch axit HA ($pK_a = 4{,}0$) chiết được bởi benzen:



$(HA)_w \rightleftharpoons (HA)_o$ $\quad K_D = 8{,}0$

Cần thiết lập pH bằng bao nhiêu để không quá 1% HA bị chiết (coi $V_w = V_o$)?

Từ (6.12) ta có:

$$E\% = \frac{100\% K_D}{K_D + \alpha_{HA}^{-1}} = 1 \rightarrow \alpha_{HA} = \frac{1}{99 K_D} = \frac{h}{K_a + h}$$

Suy ra $h = [H^+] = \frac{K_a}{99 K_D - 1} = \frac{10^{-4}}{99.8 - 1} = 1,26.10^{-7}\ M$

pH = 6,90.

2. VAI TRÒ CỦA SỰ TẠO PHỨC

2.1. Nhờ có sự tạo phức mà các ion kim loại chiết được bằng các dung môi hữu cơ.

Ví dụ, trong HCl đặc Fe^{3+} tạo phức $H[FeCl_4]$ chiết được bằng một số dung môi (este, ete, ancol, xeton).

2.2. Nhiều thuốc thử hữu cơ tạo hợp chất nội phức với ion kim loại.

Các hợp chất này ít tan trong nước nhưng tan dễ dàng trong dung môi hữu cơ, do đó có thể chiết được. Ví dụ, hợp chất nội phức giữa Ni^{2+} với đimetylglioxim $Ni(Dim)_2$ màu đỏ, ít tan trong nước, dễ chiết bằng $CHCl_3$.

2.3. Trong nhiều trường hợp, cả thuốc thử và phức chất đều ít tan trong nước, do đó người ta thường chiết ion kim loại trong dung dịch nước bằng dung dịch thuốc thử trong dung môi hữu cơ.

Ví dụ, chiết Cu^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}; Cd^{2+} v.v... bằng dung dịch đithizon (HDz) trong CCl_4. Sơ đồ chiết như sau:



$$2HDz + M^{2+} \leftrightarrows M(Dz)_2 + 2H^+ \qquad (6.13)$$



(CCl_4) (nước) (CCl_4) (nước)

Hằng số chiết $K_{ex} = \frac{[M(Dz)_2]_{CCl_4}}{[HDz]^2_{CCl_4}} \cdot \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}]}$ (6.14)

Hằng số phân bố điều kiện $K'_D = \frac{[M(Dz)_2]_{CCl_4}}{[M^{2+}]'} = K_{ex} \frac{[HDz]^2_{CCl_4}}{[H^+]^2}$

Ở đây, $[M^{2+}]' \approx [M^{2+}]$ (phức đithizonat kim loại tồn tại trong nước không đáng kể; không kể các quá trình phụ khác).

K'_D phụ thuộc vào nồng độ thuốc thử dư trong pha hữu cơ và pH của nước. Trong môi trường axit, $[H^+]$ tăng, K'_D giảm, M^{2+} chuyển vào pha nước; trong môi trường ít axit M^{2+} bị chiết nhiều hơn. Chẳng hạn, nếu thêm 5 *ml* đithizon trong CCl_4 (nồng độ 50*mg/l*) vào 2 *ml* dung dịch Zn^{2+} $5.10^{-3}M$ + H^+ 0,3*M*, sau khi lắc kĩ và để phân lớp thì thấy lớp CCl_4 có màu đỏ hồng của phức kẽm đithizonat. Nếu axit hoá trở lại và lắc kĩ thì Zn^{2+} lại chuyển vào dung dịch nước và lớp CCl_4 lại có màu xanh ve của thuốc thử.

2.4. Nếu trong pha nước có sự tạo phức phụ của ion kim loại thì quá trình này có thể ảnh hưởng đến sự chiết phức ion kim loại với thuốc thử.

Ví dụ nếu trong dung dịch Zn^{2+} có KCN thì việc chiết Zn^{2+} bằng dung dịch đithizon trong CCl_4 sẽ không xảy ra vì Zn^{2+} tồn tại dưới dạng phức bền $Zn(CN)_4^{2-}$ không bị chiết.

3. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ TẠO THÀNH HỢP CHẤT ÍT TAN

Trong nhiều trường hợp, sự tạo thành hợp chất ít tan trong một pha sẽ ngăn cản quá trình chiết vào pha thứ hai. Ví dụ, có thể chiết dễ dàng ion Ag^+ bằng dung dịch đithizon trong CCl_4 ở một giới hạn pH tương đối rộng. Tuy vậy, nếu trong dung dịch nước có mặt ion Cl^- hoặc ion SCN^- thì quá trình chiết Ag^+ không xảy ra do sự tạo thành AgCl hoặc AgSCN ít tan.

§3. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH

1. Phương pháp chiết được sử dụng hiệu quả để cô đặc lượng vết các chất.

2. *Tách chọn lọc các chất.* Bằng cách thay đổi pH, thêm chất tạo phức phụ, thay đổi trạng thái oxi hoá của các nguyên tố người ta có thể thay đổi

sự phân bố các chất giữa hai dung môi, nhờ đó có thể tách chọn lọc các chất. Phương pháp tách bằng chiết có ưu điểm lớn là thời gian tách nhanh chóng, việc tách không bị phức tạp bởi các quá trình phụ (hấp phụ, cộng kết v.v...)

3. Phương pháp chiết kết hợp với các phương pháp phân tích khác (trắc quang, cực phổ...) cho phép *xác định định lượng lượng vết các chất*.

Trong thực hành phân tích, trường hợp khá phổ biến là chiết một chất tan trong nước bằng một dung môi hữu cơ thích hợp không trộn lẫn với nước.

Để tiến hành chiết, người ta cho dung dịch chứa cấu tử A cần chiết vào phễu chiết. Thêm một thể tích xác định dung môi chiết và lắc cho đến khi đạt cân bằng. Để yên cho đến khi phân lớp hoàn toàn. Mở vòi phễu chiết để tách lớp dung dịch ở dưới.

Để tăng hiệu quả chiết, người ta chia thể tích dung môi hữu cơ ra nhiều phần nhỏ và chiết nhiều lần thay cho việc chiết một lần bằng một thể tích lớn của dung môi.

Giả sử ta chiết chất A có trong V_w *lít* dung dịch nước chứa x_0 *mmol* A bằng V_o *lít* dung môi hữu cơ. Sau lần chiết thứ nhất trong dung dịch nước còn lại x_1 *mmol* A. Lúc đó:

$$[A]_w = \frac{x_1}{V_w}$$

$$[A]_o = \frac{x_o - x_1}{V_o}$$

$$K_D = \frac{(x_0 - x_1)/V_o}{x_1/V_w} \quad (6.15)$$

Từ (6.15) suy ra

$$x_1 = x_o\left(\frac{1}{1+K_D V_o/V_w}\right) \quad (6.16)$$

Nếu lại chiết tiếp tục chất A còn lại trong dung dịch nước bằng cùng V_0 lít dung môi mới thì lượng chất A còn lại trong nước sau lần chiết thứ hai là:

$$x_2 = x_1\left(\frac{1}{1+K_D V_o/V_w}\right) \quad (6.17)$$

Tổ hợp (6.16) với (6.17) ta có:

$$x_2 = x_o\left(\frac{1}{1+K_D V_o/V_w}\right)^2 \quad (6.18)$$

Sau n lần chiết thì lượng chất A còn lại trong nước là:

$$x_n = x_o\left(\frac{1}{1+K_D\dfrac{V_o}{V_w}}\right)^n \quad (6.19)$$

% chất còn lại sau n lần chiết:

$$\frac{x_n}{x_o}.100 = \left(\frac{1}{1+K_D\dfrac{V_o}{V_w}}\right)^n.100 \quad (6.20)$$

Ví dụ 6.6: Cho biết K_D của I_2 khi chiết bằng CCl_4 là 85. Người ta lắc 10 *ml* dung dịch I_2 $4{,}0.10^{-4}M$ với 6 *ml* CCl_4. Tính nồng độ I_2 còn lại trong dung dịch sau khi hệ đạt cân bằng.

Chia (6.19) cho V_w ta có:

$$[A]_n = C_0\left(1+K_D\frac{V_o}{V_w}\right)^{-n} \quad (6.21)$$

Áp dụng (6.21) với $K_D = 85$, $V_o = 6$, $V_w = 10$, $n = 1$, $C_o = 4{,}0.10^{-4}M$

ta rút ra: $[I_2] = 4{,}0.10^{-4}\left(1+85.\frac{6}{10}\right)^{-1} = 7{,}69.10^{-6}M$.

Ví dụ 6.7: a) Chất B có hằng số phân bố giữa nước và benzen bằng 3,0. Tính thể tích benzen cần lấy để khi chiết 25,0 *ml* dung dịch chứa 9,0 *mg* B thì sau lần chiết đầu tiên đã có 90% B bị chiết.

% chất B còn lại trong nước sau khi chiết là 10%.

Áp dụng (6.20):

$$10=100\left(1+K_D\frac{V_o}{V_w}\right)^{-1} = 100\left(1+3,0\frac{V_o}{25}\right)^{-1}$$

suy ra $V_0 = 75,0\ ml$.

b) Cần tiến hành bao nhiêu lần chiết, nếu mỗi lần dùng 25 *ml* benzen để có thể chiết được 90% B. Áp dụng (6.20):

$$10 = 100\left(1+3,0\frac{25}{25}\right)^{-n} \rightarrow n = 1,66 \approx 2 \text{ lần}$$

Như vậy, nếu chiết 1 lần phải dùng 75 *ml* nhưng nếu chia nhỏ ra mỗi lần chiết với 25 *ml* dung môi hữu cơ thì chỉ cần 2 lần là đạt hiệu suất chiết như nhau.

TÓM TẮT CHƯƠNG 6

1. Nếu chất A tan được trong hai dung môi không trộn lẫn với nhau (thường là một dung môi phân cực và một không phân cực) và nếu ta lắc một thể tích dung dịch A trong dung môi S_1 (ví dụ nước) với một thể tích dung môi S_2 (ví dụ benzen) thì khi cân bằng sẽ có sự phân bố chất tan A giữa hai dung môi.

Hằng số cân bằng được gọi là hằng số phân bố K_D

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w} \text{ (o chỉ pha hữu cơ; w chỉ pha nước)}$$

Hệ số phân bố *D* là tỉ số giữa tổng nồng độ cân bằng của các dạng của A trong cả 2 pha

$$D_A = \frac{\Sigma[A_o]}{\Sigma[A_w]}$$

D_A phụ thuộc K_D, pH, nồng độ chất tạo phức phụ trong pha nước và nồng độ thuốc thử trong pha hữu cơ.

Đối với đơn axit HA chiết được bởi dung môi hữu cơ thì

$$D_{HA} = K_D\frac{[H^+]}{[H^+]+K_a}$$

Hiệu suất chiết *E%* là tỉ số giữa tổng lượng chất chiết được trong pha hữu cơ với tổng lượng chất có trong pha nước trước khi chiết:

$$E\% = \frac{100\% D_A}{D_A + \frac{V_w}{V_o}}$$

2. Quá trình chiết phụ thuộc pH của pha nước, nồng độ chất tạo phức cũng như các quá trình phụ khác. Nhiều ion kim loại tạo được phức càng (hợp chất nội phức) tan được trong các dung môi hữu cơ. Vì vậy có thể chiết ion kim loại bằng một dung môi hữu cơ thích hợp có khả năng hoà tan phức của kim loại với thuốc thử (tan trong nước) hoặc dùng dung môi hữu cơ hoà tan thuốc thử tạo phức được với ion kim loại để chiết ion kim loại có trong pha nước.

Các thuốc thử hữu cơ phổ biến được dùng để chiết các ion kim loại là đithizon, 8–hiđroxiquinolin (oxin)...

3. Phương pháp chiết có ứng dụng quan trọng trong Hoá học Phân tích để cô đặc các chất, để tách và định lượng các chất.

Để chiết có hiệu quả, người ta thường chia thể tích dung môi hữu cơ ra nhiều phần nhỏ và chiết nhiều lần thay cho việc chiết một lần bằng một thể tích lớn dung môi hữu cơ.

Ở đây % chất còn lại sau n lần chiết là

$$\frac{x_n}{x_o}.100=\left(\frac{1}{1+K_D\frac{V_o}{V_w}}\right)^n.100$$

Với V_w là thể tích pha nước, V_o là thể tích pha hữu cơ dùng cho mỗi lần chiết, n là số lần chiết.

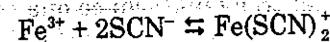
BÀI TẬP CHƯƠNG 6

∗6.1. Nêu đặc tính quan trọng của hai dung môi dùng trong phép chiết và giải thích.

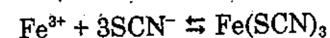
∗6.2. Ion Fe^{3+} tạo được phức chất với SCN^-:



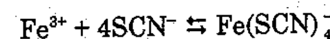
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows FeSCN^{2+}$$



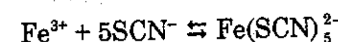
$$Fe^{3+} + 2SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_2^+$$



$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$



$$Fe^{3+} + 4SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_4^-$$

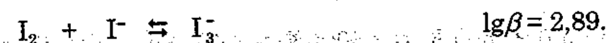


$$Fe^{3+} + 5SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_5^{2-}$$

Trong môi trường axit không có sự liên hợp của ion phức và các ion khác dung dịch phức sắt (III) – SCN^- chiết được bởi ete. Hãy cho biết phần tử nào bị chiết?

∗6.3. Phân biệt hằng số phân bố K_D với hệ số phân bố D.

∗6.4. Iot chiết được bởi CCl_4. Sau khi phân lớp thì lớp dung môi hữu cơ có màu tím. Nếu sau khi đạt tới cân bằng người ta thêm KI vào hỗn hợp và lắc đều thì có hiện tượng gì xảy ra? Giải thích. Biết rằng trong nước I_2 tạo với I^- phức chất I_3^-:



$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \lg\beta = 2,89.$$

∗6.5. Người ta chiết 100 *ml* dung dịch I_2 $4.10^{-4}M$ bằng 50 *ml* CCl_4.

a) Tính lượng I_2 có trong pha nước và trong pha hữu cơ sau khi hệ đạt tới cân bằng. Cho $K_D = 85$.

b) Nếu chiết 5 lần, mỗi lần 10,00 *ml* CCl_4 thì nồng độ I_2 còn lại trong pha nước bằng bao nhiêu?

∗**6.6.** Hợp chất A có hằng số phân bố giữa nước và benzen là $K_D = 3,0$.

a) Tính thể tích benzen cần lấy để khi chiết 100 *ml* dung dịch chứa 5,0 *mg* A thì có thể chiết được 99% A.

b) Nếu mỗi lần chiết với 50 *ml* benzen thì phải chiết bao nhiêu lần để có thể chiết được 99% A?

∗**6.7.** Hệ số phân bố *D* của axit 1–butanoic (HA, $pK_a = 4,82$) giữa nước và benzen bằng 1,3 ở pH = 5,0.

a) Tính hằng số phân bố K_D, giả thiết trong nước chỉ có quá trình phân li của axit HA và trong benzen không có sự liên hợp của phân tử HA.

b) Tính *D* ở pH = 4,0.

c) Tính % chiết của HA, nếu khi chiết đã dùng thể tích như nhau của nước và dung môi hữu cơ.

★**6.8.** Chì tạo được phức PbQ_2 với phối tử Q của 8–hiđroxiquinolin. Hằng số chiết K_{ex} đối với sự phân bố PbQ_2 giữa nước và CCl_4 bằng $2,0.10^4$.

Người ta chiết 50,00 *ml* dung dịch chứa $2,50.10^{-4}M$ Pb^{2+} và $HClO_4$ 0,500*M* với 10,0 *ml* CCl_4 chứa 0,0250*M* oxin HQ.

Hãy tính % của Pb^{2+} không bị chiết.

∗**6.9.** Axit H_2A là điaxit trong nước (hằng số phân li K_{a1}, K_{a2}) bị chiết bởi benzen ở dạng đơn phân.

Hãy thiết lập biểu thức tính D_{H_2A} theo K_D, K_1, K_2 và $[H^+]_w$.

∗**6.10.** Trong ví dụ 6.9 cho $pK_1 = 3,40$; $pK_2 = 8,40$. Nếu chiết 20,00 *ml* dung dịch nước chứa 4,00 *mmol* H_2A có hệ đệm pH = 4,00 bằng 10,00 *ml* benzen thì thấy có 2,50 *mmol* H_2A trong lớp benzen. Đánh giá hằng số phân bố K_D.

PHỤ CHƯƠNG

CÁC BẢNG HẰNG SỐ QUAN TRỌNG[1]

Bảng 1: CHỈ SỐ HẰNG SỐ PHÂN LI AXIT ($pK_a = -\lg K_a$)

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
As	Axit asenic	H_3AsO_4	2,13	6,94	11,50	
	Axit asenơ	$H_3AsO_3(HAsO_2)$	9,29			
B	Axit boric	H_3BO_3	9,24			
Br	Axit bromic	$HBrO_3$	mạnh			
	Axit hypobromơ	HBrO	8,6			
	Axit bromhiđric	HBr	mạnh			
C	A. axetic	CH_3COOH	4,76			
	A. benzoic	C_6H_5COOH	4,20			
	A. butanoic	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,819			
	A. cacbonic	H_2CO_3 ($H_2O + CO_2$)	6,35	10,33		
	A. cloaxetic	$ClCH_2COOH$	2,85			
	A. dicloaxetic	$Cl_2CHCOOH$	1,23			
	EDTA	$(HO_2CCH_2)_2N(CH_2)_2$– –$N(CH_2COOH)_2$	2,00	2,67	6,16	10,26 (0,1KCl)
	A. fomic	HCOOH	3,75			
	A. fumaric	trans–HOOCCH:CHCOOH	3,053	4,493		
	A. glycolic	$HOCH_2COOH$	3,833			

[1] Trích chủ yếu theo tài liệu [13] có tham khảo thêm ở [11, 8, 10], chủ yếu ở 25°C; lực ion *I* = 0.

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
C	Ion 8–hidroxiquinolini	$HOC_9H_6NH^+$	4,950	9,770		
	A. lactic	$CH_3CHOHCOOH$	3,860			
	A. maleic	cis–$HOOCCHCHCOOH$	1,89			
	A. malic	$HOOC\ CHOHCH_2COOH$	3,458	5,097		
	A. malonic	$HOOCCH_2COOH$	2,848	5,697		
	A. oxalic	$HOOCCOOH$	1,25	4,27		
	Phenol	C_6H_5OH	10,00			
	A. o–phtalic	$C_6H_4(COOH)_2$	2,94	5,41		
	A. picric	$(NO_2)_3C_2H_2OH$	0,37			
	A. propanoic	CH_3CH_2COOH	4,873			
	A. pyruvic	$CH_3COCOOH$	2,550			
	A. sucxinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	4,207	5,636		
	A. salisilic	$C_6H_4(OH)COOH$	2,975			
	A. tricloaxetic	Cl_3CCOOH	0,66			
	A. tactric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	3,036	4,366		
	A. xitric	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	3,128	4,761	6,396	
	A. thioxianic	$HSCN$	0,89			
	A. xianhiđric	HCN	9,35			
	A. xianic	$HOCN$	3,66			
Cl	A. pecloric	$HClO_4$	mạnh			
	A. cloric	$HClO_3$	mạnh			
	A. clorơ	$HClO_2$	1,97			
	A. hipoclorơ	$HClO$	7,53			
	A. clohiđric	HCl	mạnh			
Cr	A. cromic	H_2CrO_4	–0,08	6,50		
		$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	14,64			

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
F	A. flohiđric	HF	3,17			
		$2HF \leftrightarrows H^+ + HF_2^-$	2,58			
Fe	A. feroxianic	$H_4Fe(CN)_6$	mạnh	mạnh	3,00	4,30
I	A. periodic	H_5IO_6	1,55	8,27		
	A. iođic	HIO_3	0,78			
	A. hypoiođơ	HIO	12,3			
	A. iohiđric	HI	mạnh			
Mn	A. pemanganic	$HMnO_4$	mạnh			
N	A. nitric	HNO_3	mạnh			
	A. nitrơ	HNO_2	3,29			
	A. hiđrazoic	HN_3	4,66			
	Ion amoni	NH_4^+	9,244			
	Ion anilini	$C_6H_5NH_3^+$	4,61			
	Ion alani	$HOOCCH(CH_3)NH_3^+$	2,348	9,867		
	I. metylamoni	$CH_3NH_3^+$	10,60			
	I. dimetylamoni	$(CH_3)_2NH_2^+$	10,87			
	I. trimetylamoni	$(CH_3)_3NH^+$	9,87			
	I. etylamoni	$C_2H_5NH_3^+$	10,636			
	I.etylenđiamoni	$^+H_3N\ CH_2CH_2NH_3^+$	6,848	9,928		
	I.etanolamoni	$HOC_2H_4NH_3^+$	9,498			
	I. hiđrazini	$H_2NNH_3^+$	7,979			
	A. hiđrazoic	HN_3	4,66			
	I. hiđroxyiamoni	$HONH_3^+$	5,959			

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
N	I. piriđini	$C_5H_5NH^+$	5,229			
	i. piperiđini	$C_5H_{11}NH^+$	11,125			
	I. propylamoni	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10,566			
	I. glyxini	$HOOC\ CH_2NH_3^+$	2,350	9,778		
	I. phenylalani	$HOOCCH(CH_2C_6H_5)NH_3^+$	2,21	9,18		
	I.1,10–phenantrolini		4,86			
O	Hiđropeoxit	H_2O_2	11,65			
P	A photphoric	H_3PO_4	2,148	7,21	12,32	
	A. photphorơ	H_3PO_3	1,5	6,79		
	A. pyrophotphoric	$H_4P_2O_7$	1,52	2,36	6,60	9,25
S	A. sunfuric	H_2SO_4	mạnh	1,99		
	A. sunfurơ	$H_2SO_3(SO_2 + H_2O)$	1,76	7,21		
	A. thiosunfuric	$H_2S_2O_3$	0,52	1,60		
	A. sunfuhiđric	H_2S	7,02	12,90		
Si	A. silixic	$Si(OH)_4$	9,46	12,56		0,5NaClO$_4$
			9,43	12,71		3NaClO$_4$

Bảng 2: HẰNG SỐ TẠO PHỨC HIĐROXO CỦA CÁC ION KIM LOẠI

$$iM^{n+} + jH_2O \rightleftharpoons M_i(OH)^{(ni-j)+} + jH^+ \qquad *\beta_{ji} = \frac{(M_i(OH)_j^{(n-j)+})(H^+)^j}{(M^{n+})^i}$$

$$M(OH)_j^{(n-j)+} \rightleftharpoons M(OH)_{j-1}^{(n-j+1)} + OH^- \qquad K_{bj} = \frac{(M(OH)_{j-1}^{(n-j+1)})(OH^-)}{(M(OH)_j^{(n-j)+})}$$

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-lg{*\beta}$	pK_b	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$	0	11,7	2,3	
	$Ag^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Ag(OH)_2^- + 2H^+$	0	23,8	1,9	
	$Ag(OH)_2^- \rightleftharpoons AgOH + OH^-$	0		–3,5	
Al	$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$	0	4,3	9,7	
	$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	0	14,56		
	$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$	≠	24,25	–	
	$Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^-$	≠	–	0,68	
Ba	$Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons BaOH^+ + H^+$	0	13,36	0,64	
Be	$Be^{2+} + H_2O \rightleftharpoons BeOH^+ + H^+$	1 NaClO$_4$	6,52	–	
	$2Be^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Be_2OH^{3+} + H^+$	1 NaClO$_4$	3,51	–	
Bi	$Bi^{3+} + H_2O \rightleftharpoons BiOH^{2+} + H^+$	3 NaClO$_4$	1,58	12,42	
	$6Bi^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons Bi_6O_6^{6+} + 12H^+$	3 NaClO$_4$	0,33	–	
Ca	$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+$	3 LiClO$_4$	12,60	1,40	
Cd	$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+$	3 LiClO$_4$	10,2	–	
	$2Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cd_2OH^{3+} + H^+$	3 LiClO$_4$	9,10	–	
Co	$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+$	0	11,20	2,80	
	$Co^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^{2+} + H^+$	1NaClO$_4$	1,78	–	

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-\lg{}^{*}\beta$	pK_b	Ghi chú
Cr	$Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrows CrOH^{2+} + H^+$	~ 0	3,8	10,2	
	$Cr^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	~ 0	10,0	7,8	
	$Cr^{3+} + 4H_2O \leftrightarrows Cr(OH)_4^- + 4H^+$	≠	26,0	–	
	$Cr(OH)_4^- \leftrightarrows Cr(OH)_3 + OH^-$	≠	–	–0,4	
Cu	$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrows CuOH^+ + H^+$	0	8,0	6,0	
	$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_2 + 2H^+$	0	6,8	15,2	
	$2Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Cu_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	0	10,9	–	
	$Cu^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_3^- + 3H^+$	0	27,2	–	
	$Cu^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	0	40,3	0,90	
	$Cu(OH)_3^- \leftrightarrows Cu(OH)_2 + OH^-$	0	–	–5,0	
Fe	$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^+ + H^+$	0	5,92	8,08	
	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$	0	2,17	11,83	–
	$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	0	2,85	–	
Hg	$Hg^{2+} + H_2O \leftrightarrows HgOH^+ + H^+$	0	3,65	10,35	
	$Hg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Hg(OH)_2 + 2H^+$	0	7,72	9,93	
	$Hg^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Hg(OH)_3^- + 3H^+$	0	22,57	–0,85	
	$Hg_2^{2+} + H_2O \leftrightarrows Hg_2OH^+ + H^+$	0,5 $NaClO_4$	5,0	–	
Mg	$Mg^{2+} + H_2O \leftrightarrows MgOH^+ + H^+$	0,1	12,8	1,2	
Mn	$Mn^{2+} + H_2O \leftrightarrows MnOH^+ + H^+$	0	10,6	–	
	$Mn(OH)_3^- \leftrightarrows Mn(OH)_2 + OH^-$	0	–	–5,0	
Ni	$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrows NiOH^+ + H^+$	0	8,94	5,06	

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-\lg{}^{*}\beta$	pK_b	Ghi chú
Pb	$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+$	0,3 $NaClO_4$	7,8	6,2	
	$Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Pb(OH)_2 + 2H^+$	0,3 $NaClO_4$	17,2	6,4	
	$Pb^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Pb(OH)_3^- + 3H^+$	0,3 $NaClO_4$	28,0	3,2	
	$4Pb^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	0,3 $NaClO_4$	19,9	–	
	$3Pb^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	0,3 $NaClO_4$	23,4	–	
	$6Pb^{2+} + 8H_2O \leftrightarrows Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^+$	0,3 $NaClO_4$	42,7	–	
Sb	$SbO^+ + 2H_2O \leftrightarrows Sb(OH)_3 + H^+$	0	0,87	13,03	
	$SbO^+ + 3H_2O \leftrightarrows Sb(OH)_4^- + 2H^+$	0	11,87	3,0	
Sn	$Sn^{2+} + H_2O \leftrightarrows SnOH^+ + H^+$	0	2,07	11.93	
	$Sn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_2 + 2H^+$	0	7,06	9,01	
	$Sn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_3^- + 3H^+$	0	16,61	4,45	
	$Sn^{2+} + H_2O \leftrightarrows SnOH^+ + H^+$	3 $NaClO_4$	3,9	10,3	
	$2Sn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Sn_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	3 $NaClO_4$	4,45	–	
	$3Sn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	3 $NaClO_4$	6,77	–	
	$Sn(OH)_3^- \leftrightarrows Sn(OH)_2 + OH^-$	0	–	–0,8	
Sr	$Sr^{2+} + H_2O \leftrightarrows SrOH^+ + H^+$	0	13,18	0,82	
Zn	$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrows ZnOH^+ + H^+$	0	8,96	4,94	
	$Zn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Zn(OH)_3^- + 3H^+$	0,1 $NaClO_4$	28,4	–	
	$2Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrows Zn_2OH^{3+} + H^+$	3 $LiClO_4$	8,7	–	

Bảng 3: HẰNG SỐ TẠO PHỨC (Ở 25°C, LỰC ION $I = 0$)

k_i chỉ hằng số tạo phức từng nấc; β_i chỉ hằng số tạo thành tổng hợp (Các số liệu được ghi từ $i = 1$ đến $i = n$ theo thứ tự từ trên xuống)

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Ag^+	Br^-	4,38	4,38	
		2,96	7,34	
		0,66	8,00	
		1,73	8,73	
	CN^-	–	–	
			20,48	21,10 ($I = 0,3$)
		1,32	21,80	
		–0,13	20,67	
	Cl^-	3,04	3,04	
		2,00	5,04	
		0,00	5,04	
		0,26	5,30	
	I^-	6,58	6,58	
		5,12	12,70	
		1,40	13,10	
	NH_3	3,32	3,32	30°C
		3,92	7,23	30°C
	SCN^-	4,8	4,8	
		3,43	8,23	
		1,27	9,50	
		0,20	9,52	
	$S_2O_3^{2-}$	8,82	8,82	20°C
		4,64	13,46	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Ag^+	$EDTA^{4-}$	7,32	7,32	20°C; $I = 0,1$
Al^{3+}	F^-	6,13	6,13	$I = 0,53$
		5,02	11,15	$I = 0,53$
		3,85	15,00	$I = 0,53$
		2,75	17,75	$I = 0,53$
		1,62	19,37	$I = 0,53$
		0,47	19,84	$I = 0,53$
	$C_2O_4^{2-}$	5,97	5,97	$I = 0,1$
		4,96	10,93	
		5,04	15,97	
	$EDTA^{4-}$	16,13	16,13	20°C; 0,1
Ba^{3+}	$EDTA^{4-}$	7,78	7,78	
Bi^{3+}	Br^-	2,26	2,26	$HClO_4$ 1*M*
		2,00	4,26	
		1,92	6,18	$NaClO_4$ 2*M*
		1,62	7,80	
	Cl^-		$\lg\beta_4 = 5,54$	
	I^-		$\lg\beta_4 = 14,95$	$HClO_4$ 1*M* +
			$\lg\beta_5 = 16,80$	$NaClO_4$ 2*M*
			$\lg\beta_6 = 18,90$	20°C
	SCN^-		$\lg\beta_4 = 3,41$	0,4$HClO_4$
			$\lg\beta_6 = 4,23$	
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	2,13	2,13	
	$EDTA^{4-}$	10,70	10,70	20°C; 0,1
	CH_3COO^-	1,18		
Cd^{2+}	Br^-	2,23	2,23	
		0,77	3,00	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Cd^{2+}	Br^-	–0,17	2,83	
		0,10	2,93	
	Cl^-	1,95	1,95	
		0,54	2,49	
		–0,15	2,34	
		–0,70	1,64	
	CN^-	6,01	6,01	
		5,11	11,12	
		4,53	15,65	
		2,27	17,92	
	CH_3COO^-	1,93	1,93	
		1,22	3,15	
	I^-	2,28	2,28	
		1,64	3,92	
		1,08	5,00	
		1,10	6,10	
	$C_2O_4^{2-}$	3,52	3,52	
		1,77	5,29	
	NH_3	2,55	2,55	
		2,01	4,56	
		1,34	5,90	
		0,84	6,74	
	$EDTA^{4-}$	16,46	16,46	20^0C; 0,1
Co^{2+}	NH_3	1,99	1,99	20^0C; $I = 0$
		1,51	3,50	
		0,93	4,43	
		0,64	5,07	
		0,06	5,13	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Co^{2+}	NH_3	–0,74	4,39	
	SCN^-	3,00	3,00	≠
		0,00	3,00	≠
		–0,70	2,30	≠
		–0,04	2,26	≠
	CN^-		$\lg\beta_6 = 19,09$	5*M* $CoCl_2$
	$EDTA^{4-}$	16,31	16,31	20^0C; 0,1
Co^{3+}	NH_3	7,3	7,3	30^0C; 2(NH_4NO_3)
		6,7	14,0	30^0C; 2(NH_4NO_3)
		6,1	20,1	30^0C; 2(NH_4NO_3)
		5,6	25,7	30^0C; 2(NH_4NO_3)
		5,05	30,75	30^0C; 2(NH_4NO_3)
		4,41	35,16	30^0C; 2(NH_4NO_3)
	$EDTA^{4-}$	36,0	36,0	0,1
Cu^{2+}	NH_3	4,04	4,04	
		3,43	7,47	
		2,80	10,27	
		1,48	11,75	
	CH_3COO^-	2,21	2,21	
		1,42	3,66	
	$C_2O_4^{2-}$		$\lg\beta_2 = 8,5$	0,1
	$EDTA^{4-}$	18,80	18,80	20^0C; 0,1
	CN^-		$\lg\beta_2 = 25,0$ (?)	
	SCN^-		$\lg\beta_3 = 5,19$	0,7 ($Mg(NO_3)_2$)
			$\lg\beta_4 = 6,52$	
Cu^+	NH_3	5,93	5,93	2 (NH_4NO_3)
		4,93	10,86	
			$\lg\beta_2 = 24,0$	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Cu^+	CN^-		$\lg\beta_3 = 28{,}59$	
			$\lg\beta_4 = 30{,}29$	
	SCN^-		$\lg\beta_2 = 12{,}11$	18^0; ≠ C
			$\lg\beta_3 = 11{,}60$	
Cr^{3+}	EDTA	24,0	24,0	0,1
Fe^{3+}	SCN^-	3,03	3,03	≠
		1,94	4,97	≠
		1,40	6,37	≠
		0,80	7,17	≠
		0,02	7,19	≠
	F^-	5,18	5,18	
		3,89	9,07	
		3,03	13,10	
	CN^-		$\lg\beta_6 = 42$	
	CH_3COO^-	3,38	3,38	
		3,1	6,48	
	HPO_4^{2-}	9,35	9,35	0,662
	$H_2PO_4^-$	3,50	3,50	
	$C_2O_4^{2-}$	9,4	9,4	
		6,80	16,2	
		4,0	20,2	
	EDTA	25,1	25,1	20^0C, 0,1
Fe^{2+}	CN^-		$\lg\beta_6 = 35$	20^0C; 0,1
	$EDTA^{4-}$	14,33	14,33	
Hg^{2+}	Br^-	9,00	9,00	0,5
		8,10	17,10	0,5
		2,30	19,40	0,5
		1,6	21,0	0,5
	Cl^-	7,30	7,30	
		6,70	14,00	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Hg^{2+}	Cl^-	1,0	15,0	
		0,6	15,6	
	CN^-	17,00	17,00	
		15,75	32,75	
		3,56	36,31	
		2,66	38,97	
	SCN^-	9,08	9,08	$I = 1{,}0$
		8,18	17,26	
		2,71	19,97	
		1,83	20,8	
	F^-	1,03	1,03	0,5
	I^-	12,87	12,87	0,5
		10,75	23,82	0,5
		3,78	27,60	0,5
		2,23	29,83	0,5
Hg^{2+}	NH_3	8,8	8,8	0,5
		8,6	17,4	0,5
		1,0	18,4	0,5
		0,7	19,1	0,5
	S^{2-}	HgS_2^{2-}	54,7	≠
	SO_3^{2-}	$Hg(SO_3)_2^{2-}$	22,85	3,0
	$S_2O_3^{2-}$	–	–	
		–	29,86	
		2,40	32,26	
		1,35	33,61	
	$EDTA^{-4}$	21,80	21,80	20^0C; 0,1
I^-	I_2	I_3^-	2,87	
	$I_2(r) \rightleftarrows I_2$		$\lg K = -2{,}88$	
Mg^{2+}	$P_2O_7^{4-}$	5,70	5,70	$0{,}02KNO_3$
	HPO_4^{2-}	2,50	2,50	
	SO_4^{2-}	2,23	2,23	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Mg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	1,79	1,79	
	$C_2O_4^{2-}$	3,43	3,43	0,2
	$EDTA^{4-}$	8,69	8,69	20°C; 0,1
Mn^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	3,82 1,43	3,82 5,25	
	SO_4^{2-}	2,28	2,28	
	$S_2O_3^{2-}$	1,95	1,95	
	$EDTA^{4-}$	13,79	13,79	
Ni^{2+}	CN^-		$\lg\beta_4 = 30,22$	
	NH_3	2,72 2,17 1,66 1,12 0,67 –0,03	2,72 4,89 6,55 7,67 8,34 8,31	
	$S_2O_3^{2-}$	2,06	2,06	
	SO_4^{2-}	2,40	2,40	
	$C_2O_4^{2-}$	$\lg\beta_2 = 6,51$		
	$EDTA^{4-}$	18,62	18,62	20°C; 0,1
Pb^{2+}	Br^-	1,77	1,77	
	SCN^-	1,09 1,43	1,09 2,52	≠ ≠
	Cl^-	1,42	1,42 $\lg\beta_3 = 1,8$	
	I^-	1,46	1,46 $\lg\beta_3 = 3,9$ $\lg\beta_4 = 4,5$	
	CH_3COO^-	2,68 1,40	2,68 4,08	
		4,20	4,20	1

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Pb^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	2,11	6,31	1
	$EDTA^{4-}$	18,04	18,04	20°C; 0,1
Sn^{2+}	Br^-	1,11 0,70 –0,55	1,11 1,81 1,46	
	Cl^-	1,51 0,73 –0,21 –0,55	1,51 2,24 2,03 1,48	
Sn^{4+}	Cl^-	$\lg\beta_6 = 0,82$		≠
Sr^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	2,54	2,54	
	$P_2O_7^{4-}$	4,66	4,66	≠
	$S_2O_3^{2-}$	2,04	2,04	
	$EDTA^{4-}$	8,63	8,63	20°C; 0,1
Zn^{2+}	CN^-	5,3 6,4 5,0 4,6	5,3 10,7 15,7 20,6	3,0 3,0 3,0 3,0
	NH_3	2,21 2,29 2,36 2,03	2,21 4,50 6,86 8,89	
	$C_2O_4^{2-}$	4,87 2,78	4,87 7,65	
	$EDTA^{4-}$	16,5	16,50	20°C; 0,1

Bảng 4: MỘT SỐ GIÁ TRỊ THẾ ĐIỆN CỰC TIÊU CHUẨN

l: chỉ trạng thái lỏng; ↓ chỉ trạng thái rắn; ↑ chỉ trạng thái khí;
(aq): chỉ trạng thái tan trong nước.

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\downarrow$	0,799	13,5	
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al\downarrow$	–1,662	–84,3	
As	$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5e \rightleftarrows As\downarrow + 4H_2O$	0,37	31,3	
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O$	0,559	18,9	0,577 *V* trong HCl, $HClO_4$ 1*M*
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows As\downarrow + 4OH^-$	–0,68	–34,5	
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows AsO_2^- + 4OH^-$	–0,67	–22,6	
	$As\downarrow + 3H^+ + 3e \rightleftarrows H_3As\uparrow$	–0,60	–30,4	
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba\downarrow$	–2,906	–98,3	
Bi	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftarrows Bi\downarrow + H_2O$	0,320	16,21	
	$BiCl_4^- + 3e \rightleftarrows Bi\downarrow + 4Cl^-$	0,16	8,11	
Br	$Br_2(l) + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,065	36,01	
	$Br_2(aq) + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,085	36,70	
	$2HBrO + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Br_2(l) + 2H_2O$	1,60	54,1	
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows Br_2(l) + 6H_2O$	1,52	257	
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44	146	
C	$(CN)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2HCN$	0,37	12,5	
	$2CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2C_2O_4$	–0,49	–16,5	
	$CNO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows CN^- + 2OH^-$	–0,96	–32,4	
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	– 2,866	– 96,9	
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	–0,402	–13,6	
Ce	$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$			1,70 *V* ($HClO_4$ 1*M*); 1,61 *V* (HNO_3 1*M*); 1,44 *V* (H_2SO_4 1*M*)
Cl	$Cl_2\uparrow + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	1,359	45,95	
	$HClO + H^+ + 2e \rightleftarrows Cl^- + H_2O$	1,50	50,7	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Cl	$HClO_2 + 3H^+ + 4e \rightleftarrows Cl^- + 2H_2O$	1,56	105	
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45	147	
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftarrows I^- + 4H_2O$	1,38	187	
Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr\downarrow$	–0,744	–37,7	
	$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	–0,408	–6,90	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	135	
	$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	–0,18	–6,9	
Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co\downarrow$	–0,277	–9,38	
	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	1,84	31,11	
	$Co(OH)_3\downarrow + e \rightleftarrows Co(OH)_2\downarrow + OH^-$	0,17	2,87	
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu\downarrow$	0,337	11,39	
	$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	0,153	2,59	
	$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu\downarrow$	0,521	8,81	
	$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftarrows CuI\downarrow$	0,86	14,50	
F	$F_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2HF\ (aq)$	3,06	103,5	
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771	13,02	
	$Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows Fe$	–0,0363	–1,82	
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	–0,440	–41,86	
H	$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2\uparrow$	0,000	1,00	
Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg\ (l)$	0,854	28,88	
	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg\ (l)$	0,788	26,64	0,774 *V* (HCl 1*M*); 0,776 ($HClO_4$ 1*M*); 0,674 (H_2SO_4 1*M*)
	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	0,920	31,11	0,907 *V* ($HClO_4$ 1*M*)
	$Hg_2Cl_2\downarrow + 2e \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,268	9,06	0,244 *V* (KCl bh); 0,282 *V* (KCl 1*M*); 0,334 (KCl 0,1*M*)
	$Hg_2SO_4\downarrow + 2e \rightleftarrows 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,615	20,79	
I	$I_2\downarrow + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,5345	18,07	
	$I_2(aq) + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,6197	20,95	
	$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^-$	0,5355	18,11	
	$HIO + H^+ + 2e \rightleftarrows I^- + H_2O$	0,99	33,5	
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows I_2\downarrow + 6H_2O$	1,196	202	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
I	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows I_2(aq) + 6H_2O$	1,19	201	
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows I^- + 3H_2O$	1,08	109	
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows I^- + 6OH^-$	0,26	26,4	
K	$K^+ + e \rightleftarrows K\downarrow$	–2,925	–49,4	
Li	$Li^+ + e \rightleftarrows Li\downarrow$	–3,045	–51,48	
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg\downarrow$	–2,369	–88,10	
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn\downarrow$	–1,180	– 39,90	
	$Mn^{3+} + e \rightleftarrows Mn^{2+}$	1,51	25,5	trong H_2SO_4 7,5 *M*
	$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	41,6	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	127,6	
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2\downarrow + 2H_2O$	1,695	85,97	
	$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,564	9,54	
N	$N_2\uparrow + 5H^+ + 4e \rightleftarrows N_2H_5^+$	–0,23	–15,55	
	$N_2\uparrow + 8H^+ + 6e \rightleftarrows 2NH_4^+$	0,306	31,04	
	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftarrows NO\uparrow + H_2O$	1,00	16,91	
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	0,94	31,78	
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O$	0,96	48,7	
Na	$Na^+ + e \rightleftarrows Na\downarrow$	–2,713	–45,87	
Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni\downarrow$	–0,233	–7,87	
O	$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	1,229	83,11	
	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$	0,682	23,06	
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$	1,776	60,06	
	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftarrows 3OH^-$	0,88	29,75	
	$O_3\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftarrows O_2\uparrow + H_2O$	2,07	70,0	
Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb\downarrow$	–0,126	–4,26	
	$PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	49,20	
	$PbSO_4\downarrow + 2e \rightleftarrows Pb\downarrow + SO_4^{2-}$	–0,350	–11,83	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Pt	$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pt_{(r)} + 4Cl^-$	+0,73	24,66	
	$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftarrows PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	22,97	
S	$S\downarrow + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2S\uparrow$	0,141	4,77	
	$S + 2e \rightleftarrows S^{2-}$	–0,48	–16,2	
	$S_2^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S^{2-}$	–0,531	–17,9	
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows S\downarrow + 3H_2O$	0,450	30,43	
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93	–31,4	
	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	2,01	68,0	
	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,08	2,70	
Sb	$Sb_2O_5\downarrow + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2SbO^+ + 3H_2O$	0,581	39,30	
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn\downarrow$	– 0,138	– 4,67	trong HCl 1*M*
	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,154	5,21	0,14*V* (HCl 1*M*); 0,13*V* (HCl 2*M*)
Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightleftarrows Sr\downarrow$	–2,89	–97,7	
Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti\downarrow$	–1,63	–55,3	
	$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	–0,369	–6,24	
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows Ti^{3+} + 2H_2O$	0,099	1,67	
Tl	$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl\downarrow$	–0,336	–5,7	
	$Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$	1,25	42,26	
U	$UO_2^+ + 4H^+ + e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$	0,39	6,59	
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$	0,33	11,28	
	$UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e \rightleftarrows UOH^{3+} + H_2O$	0,254	8,58	
	$UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^+$	0,16	2,70	
	$UOH^{3+} + H^+ + e \rightleftarrows U^{3+} + H_2O$	–0,539	–9,10	
	$U^{4+} + e \rightleftarrows U^{3+}$	–0,63	–11,49	
V	$V^{2+} + 2e \rightleftarrows V$	–1,18	–40,0	
	$V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$	–0,256	–4,33	
	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows V^{3+} + H_2O$	0,359	6,07	
	$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftarrows VO^{2+} + H_2O$	1,00	16,91	
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	–0,763	–25,80	

Bảng 5: CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_s = -\lg K_s$) Ở 25°C

	AsO_4^{3-}	BO_2^-	CNO^-	CO_3^{2-}	CH_3COO^-	$C_2O_4^{2-}$	T^{2-} (tatrat)	Oxin (Oxinat)	CN^-
Ag^+	22,2	2,4	6,6	11,09	2,7	10,46	6,2		16,0
Al^{3+}	15,8							29,0	
Ba^{2+}	50,1			8,30		6,8			
Bi^{3+}	9,4								
Ca^{2+}	18,2			8,35		8,75	6,1		
Cd^{2+}	32,7	8,6		13,74		7,8			
Co^{2+}	28,1	8,5		12,8		7,7			
Co^{3+}									
Cu^+									19,5
Cu^{2+}	35,1			9,6		7,5		23,38	
Cr^{3+}	20,1								
Fe^{2+}				10,5		6,7			
Fe^{3+}	20,2							31,86	
Hg^{2+}									
Hg_2^{2+}				16,05	14,7	13,0	9,7		39,3
Mg^{2+}	19,7			5,0		4,8		15,2	
Mn^{2+}	28,7			9,3		4,4			
Ni^{2+}	25,5			6,87		9,4			
Pb^{2+}	35,4			13,14		10,05			
Sn^{2+}									
Sr^{2+}	18,0			10,0		6,4			
Zn^{2+}	27,0			10,0		8,9		20,4	15,5

CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_S = -\lg K_S$) Ở 25°C (tiếp theo)

	Cl^-	Br^-	I^-	IO_3^-	SCN^-	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Hg(SCN)_4^{2-}$	F^-
Ag^+	10,0	12,30	16,0	7,51	11,96	44,07	24,0		
Al^{3+}									
Ba^{2+}				8,81					5,82
Bi^{3+}									
Ca^{2+}				6,15					10,41
Cd^{2+}				7,64		17,38		5,42	10,4
Co^{2+}						14,7		6,54	
Co^{3+}									
Cu^+	6,73	8,3	12,0		14,77				
Cu^{2+}				7,13		15,9		7,48	
Cr^{3+}									
Fe^{2+}									
Fe^{3+}						40,5			
Hg^{2+}									
Hg_2^{2+}	17,3	22,4	28,33	17,89	19,52	11,9	20,1		
Mg^{2+}									8,18
Mn^{2+}						12,1			
Ni^{2+}						14,9			
Pb^{2+}	4,8	5,68	7,86	12,61	4,7	14,5			7,49
Sn^{2+}									
Sr^{2+}				6,45					8,58
Zn^{2+}				5,39		15,68		7,51	

CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_S = -\lg K_S$) Ở 25°C (tiếp theo)

	CrO_4^{2-}	$P_2O_7^{2-}$	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	S^{2-}	OH^-
Ag^+	11,89		17,59		4,83	13,9	49,2	7,7
Al^{3+}			18,2					32,4
Ba^{2+}	9,93		22,5	7,40	9,96	6,5		
Bi^{3+}			22,9				97,0	30,4
Ca^{2+}			28,92	6,58	4,62	7,1		5,43
Cd^{2+}			32,6				26,1	13,55 (hoạt động) 14,20 (muối)
Co^{2+}			34,7	6,7			20,4(α); 24,7 (β)	14,2 (xanh); 14,8 (hồng mới); 15,7 (hồng để lâu)
Cr^{3+}			(a)					29,8 – 30,7
Cu^+							47,6	14,0
Cu^{2+}	5,44	15,1	36,9				35,2	19,8
Fe^{2+}			26,4				17,2	15,1
Fe^{3+}			21,9					37
Hg_2^{2+}	8,70	13,7		12,4	6,13		có HgS↓ + Hg↓	không bền
Hg^{2+}		18,7					51,8 (đen); 52,4 (đỏ)	25,5
Mg^{2+}			27,20	5,82				9,2 (hoạt động); 10,9
Mn^{2+}							9,6 (hồng); 12,6 (lục)	12,6
Ni^{2+}		12,8	30,3				18,5 (α); 24,0 (β); 25,7 (γ)	14,7 (mới); 14,2 (muối)
Pb^{2+}	13,7		43,53	9,9	7,66		26,6	14,9; 15,1 (vàng); 15,3 (đỏ)
Sn^{2+}							25,0	26,2
Sr^{2+}	4,65		27,4	6,2	6,46			
Zn^{2+}			35,42				23,8 (α); 21,6 (β)	

(a) 22,62 (lục) 17,0 (tím)

(b) $MgNH_4PO_4\downarrow \leftrightarrows Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$ $pK_s = 12,6$

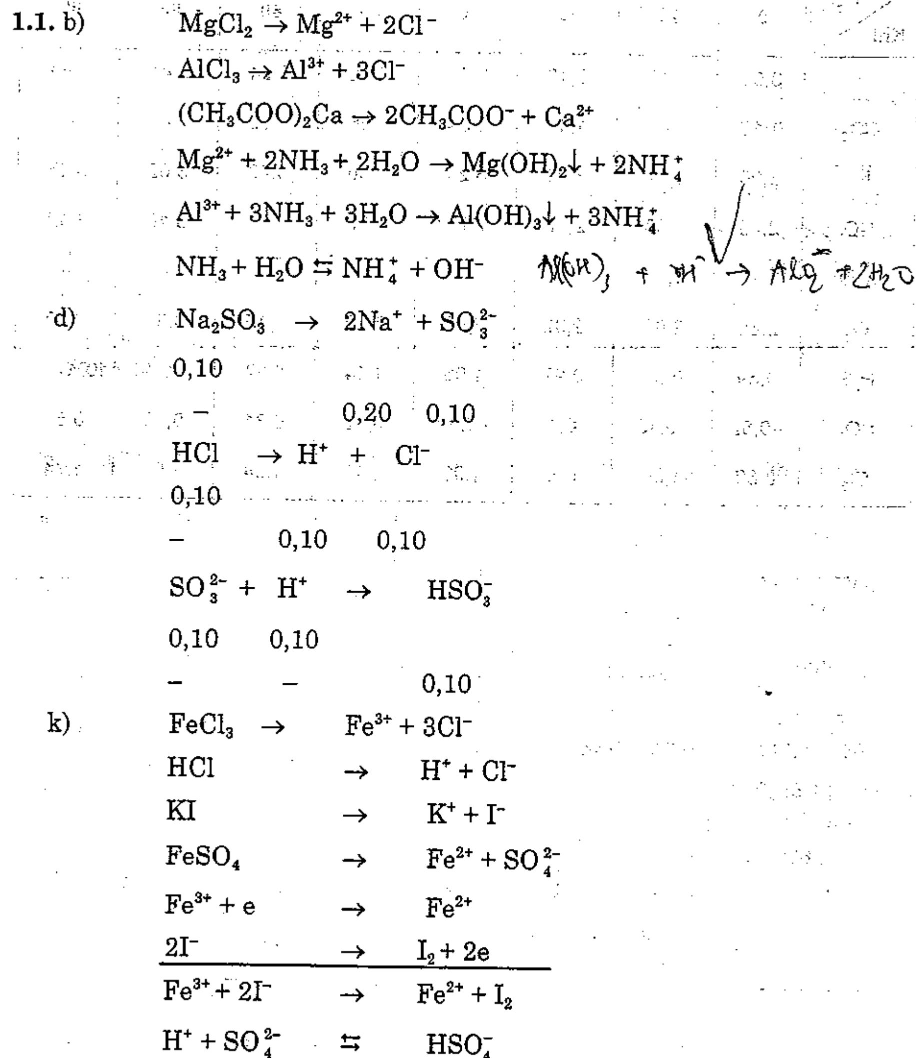
Bảng 6: LOGARIT HẰNG SỐ ĐỊNH LUẬT HENRI, lgλ ĐỐI VỚI CÂN BẰNG R(aq) ⇆ R↑

$\lambda = \dfrac{p_R}{(R)}$ (*p* áp suất riêng phần của khí R; (R) hoạt độ của R)

Khí \ t°C	0	20	25	30	40	60	80	90
H_2	3,02	3,10	3,12	3,14	3,16	3,24	3,41	3,64
CO_2	1,12	1,42	1,48	1,54	1,66	1,89	–	–
N_2	3,00	3,17	3,21	3,24	3,30	3,43	3,62	3,35
NO	2,48	2,68	2,72	2,77	2,82	2,96	3,18	3,42
N_2O	–	1,57	1,62	–	–	–	–	–
O_2	2,66	2,85	2,92	2,96	3,02	3,15	3,37	3,60
H_2S	0,69	0,94	0,99	1,05	1,14	1,27	1,44 (ở 100°C)	
SO_2	–0,52	–0,18	–0,10	–0,02	0,12	0,31	0,48	0,55
Cl_2	0,68	1,00	1,05	1,09	1,19	1,34	1,51	1,74

HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP CHỌN LỌC

Chương 1



1.1. b) $MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$

$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow 2CH_3COO^- + Ca^{2+}$

$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$

d) $Na_2SO_3 \rightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$

0,10

– 0,20 0,10

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

0,10

– 0,10 0,10

$SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^-$

0,10 0,10

– – 0,10

k) $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$KI \rightarrow K^+ + I^-$

$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$

$Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow Fe^{2+} + I_2$

$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrows HSO_4^-$

1.2. a) Toạ độ phản ứng: $\xi = \frac{0,6}{3} = 0,2\ mol$

Số *mol* tham gia phản ứng (Δn_i)

$\Delta n(FeS_2) = 0,6\ mol,\ \Delta n(NO_3^-) = 3,0\ mol;\ \Delta n(H^+) = 3,6\ mol$

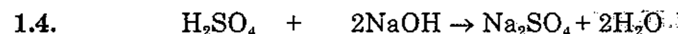
Số *mol* tạo thành trong phản ứng (Δn): $\Delta n(Fe^{3+}) = 0,6\ mol;\ \Delta n(HSO_4^-) = 1,2\ mol;\ \Delta n(NO) = 3,0\ mol;\ \Delta n(H_2O) = 1,2\ mol$

b) $\xi_{max} = 0,211\ mol$

TPGH: FeS_2 0,567 *mol*; NO_3^- 0,635 *mol*; Fe^{3+} 0,633 *mol*; HSO_4^- 1,266 *mol*; NO 3,19 *mol*.

1.3. • $\xi = 0,06\ mol$; số *mol*: FeS_2 0,88; O_2 0,17; Fe_2O_3 0,060.

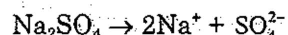
• $\xi_{max} = 0,091\ mol$; TPGH: Số *mol*: FeS_2 0,818; SO_2 0,364; Fe_2O_3 0,091.



1.4. $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

0,10 0,20

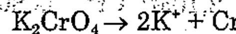
– – 0,10



$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

0,10

– 0,20 0,10



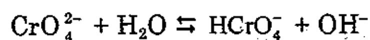
$K_2CrO_4 \rightarrow 2K^+ + CrO_4^{2-}$

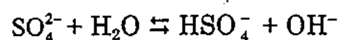
0,040

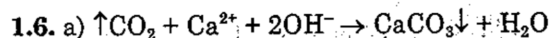
– 0,080 0,040

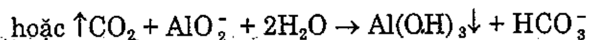
TPGH: Na^+ 0,20*M*; K^+ 0,080*M*; SO_4^{2-} 0,10*M*; CrO_4^{2-} 0,040*M*.

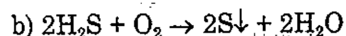
Mô tả bằng cân bằng: $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$


$$CrO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCrO_4^- + OH^-$$

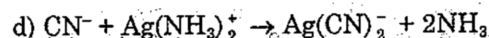

$$SO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + OH^-$$


1.6. a) $\uparrow CO_2 + Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

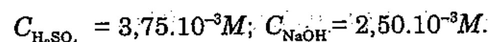

hoặc $\uparrow CO_2 + AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + HCO_3^-$


b) $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$

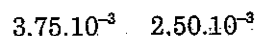

c) $Mn^{2+} + H_2S + 2NH_3 \rightarrow MnS\downarrow + 2NH_4^+$

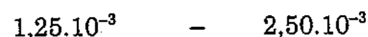

d) $CN^- + Ag(NH_3)_2^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- + 2NH_3$

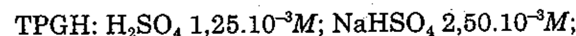

1.7. a) $C_{0H_2SO_4} = 0{,}0100M$; $C_{0NaOH} = 0{,}00400M$

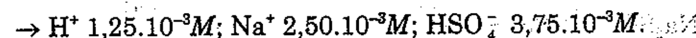

$C_{H_2SO_4} = 3{,}75.10^{-3}M$; $C_{NaOH} = 2{,}50.10^{-3}M$.

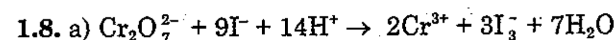

b) $H_2SO_4 \quad + \quad NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$

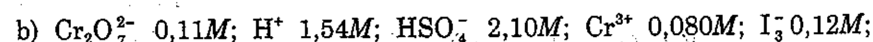

$3{,}75.10^{-3} \quad 2{,}50.10^{-3}$

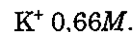

$1{,}25.10^{-3} \quad - \quad 2{,}50.10^{-3}$

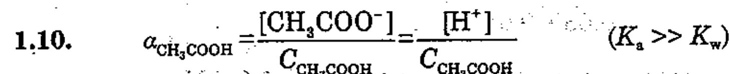

TPGH: H_2SO_4 $1{,}25.10^{-3}M$; $NaHSO_4$ $2{,}50.10^{-3}M$;

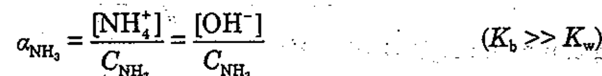

$\rightarrow$ H^+ $1{,}25.10^{-3}M$; Na^+ $2{,}50.10^{-3}M$; HSO_4^- $3{,}75.10^{-3}M$.

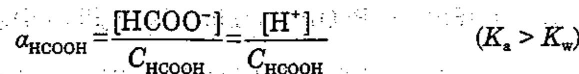

1.8. a) $Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$

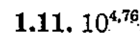

b) $Cr_2O_7^{2-}$ $0{,}11M$; H^+ $1{,}54M$; HSO_4^- $2{,}10M$; Cr^{3+} $0{,}080M$; I_3^- $0{,}12M$;

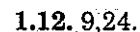

K^+ $0{,}66M$.

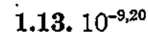

1.10.
$$\alpha_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-]}{C_{CH_3COOH}} = \frac{[H^+]}{C_{CH_3COOH}} \qquad (K_a >> K_w)$$

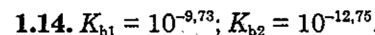

$$\alpha_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]}{C_{NH_3}} = \frac{[OH^-]}{C_{NH_3}} \qquad (K_b >> K_w)$$


$$\alpha_{HCOOH} = \frac{[HCOO^-]}{C_{HCOOH}} = \frac{[H^+]}{C_{HCOOH}} \qquad (K_a > K_w)$$


1.11. $10^{4,76}$.

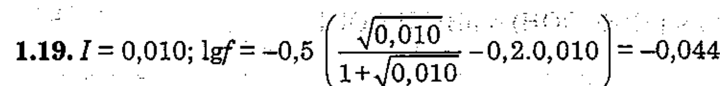

1.12. 9,24.

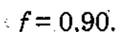

1.13. $10^{-9,20}$.

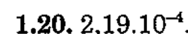

1.14. $K_{b1} = 10^{-9,73}$; $K_{b2} = 10^{-12,75}$.


1.15. $10^{1,72}$.


1.18. 0,045.

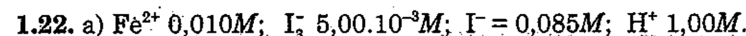

1.19. $I = 0{,}010$; $\lg f = -0{,}5\left(\frac{\sqrt{0{,}010}}{1+\sqrt{0{,}010}} - 0{,}2.0{,}010\right) = -0{,}044$


$f = 0{,}90$.

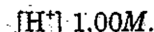

1.20. $2{,}19.10^{-4}$.

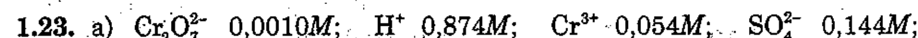

1.21. $[H^+] = 8{,}69.10^{-6}M$; $[CH_3COO^-] = 0{,}200M$; $[Ba^{2+}] = 0{,}100M$;

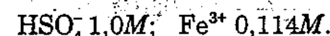

$[OH^-] = 1{,}15.10^{-9}M$.

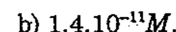

1.22. a) Fe^{2+} $0{,}010M$; I_3^- $5{,}00.10^{-3}M$; $I^- = 0{,}085M$; H^+ $1{,}00M$.

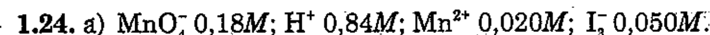

b) $[Fe^{3+}] = 2{,}92.10^{-6}M$; $[I^-]$ $0{,}085M$; $[I_3^-]$ $5{,}00.10^{-3}M$; Fe^{2+} $0{,}010M$;


$[H^+]$ $1{,}00M$.


1.23. a) $Cr_2O_7^{2-}$ $0{,}0010M$; H^+ $0{,}874M$; Cr^{3+} $0{,}054M$; SO_4^{2-} $0{,}144M$;


HSO_4^- $1{,}0M$; Fe^{3+} $0{,}114M$.


b) $1{,}4.10^{-11}M$.


1.24. a) MnO_4^- $0{,}18M$; H^+ $0{,}84M$; Mn^{2+} $0{,}020M$; I_3^- $0{,}050M$.


b) MnO_4^- $0{,}18M$; H^+ $0{,}84M$.

1.25. b) $C_{Pb^{2+}} = C_{Pb(ClO_4)_2} = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^-] +$

$$+ 4[Pb_4(OH)_4^{4+}] + 3[Pb_3(OH)_4^{2+}] + 6[Pb_6(OH)_8^{4+}]$$

c) $2[Pb^{2+}] + [PbOH^+] + 4[Pb_4(OH)_4^{4+}] + 2[Pb_3(OH)_4^{2+}] + 4[Pb_6(OH)_8^{4+}] +$

$$+ [H^+] - [Pb(OH)_3^-] - (C_2 + 2C_1) - [OH^-] = 0$$

d) $\lg{}^*\beta_{44} = \lg\beta_{44} + 4\lg K_w$.

1.26. $\Delta n_j = \dfrac{\nu_j}{\nu_k}.\Delta n_k$.

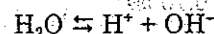
Chương 2

2.9. $pH(NH_4HSO_4) < pH(HCOOH) < pH(CH_3COOH)$

2.10. a) $C_{NH_4HSO_4} \approx C_{KHSO_4} < C_{HCOOH}$

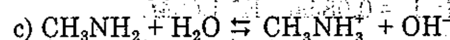
b) $C_{Ca(OH)_2} < C_{NaOH} < C_{NH_3}$

2.11. b) $HNO_2 \leftrightarrows H^+ + NO_2^-$



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

$[H^+] > [OH^-] \rightarrow$ dung dịch có tính axit.



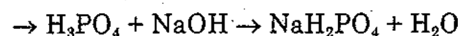
c) $CH_3NH_2 + H_2O \leftrightarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$



$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

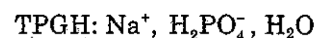
$[OH^-] > [H^+] \rightarrow$ dung dịch có tính bazơ.

2.13. $C^0_{NaOH} = \dfrac{0,10 \times 15}{75} = 0,020\,M$; $C^0_{H_3PO_4} = \dfrac{0,0250 \times 60}{75} = 0,020\,M$



$\rightarrow H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

0,020	0,020	
–	–	0,020



TPGH: Na^+, $H_2PO_4^-$, H_2O



ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] - [H_3PO_4]$

2.14. pH > 7, màu vàng.

2.16. $[H^+] = 1,0.10^{-3}M$; $[OH^-] = 1,0.10^{-11}M$; pH = 3,00; pOH = 11,00.

2.17. pH = 3,02; pOH = 10,98.

2.18. $C_0(HCl) = 7,11.10^{-4}M$.

2.20. Độ điện li α_{HA} = phân số nồng độ của HA

Phân số nồng độ của A^- = $1 - \alpha_{HA}$.

2.21. $\alpha_{HSO_4^-} = \dfrac{[H^+] - [OH^-]}{C_{HSO_4^-}} \approx \dfrac{[H^+]}{C_{HSO_4^-}}$

2.22. $\alpha_{NH_3} = \dfrac{[OH^-]}{C_{NH_3}}$

2.23. $\alpha_{HNO_2} > \alpha_{CH_3CH_2COOH} > \alpha_{HCrO_4^-}$

pH biến đổi theo chiều ngược lại.

2.24. $pK_{HA} > pK_{HB}$; $pH_{HA} > pH_{HB}$.

2.26. pH = 2,38; α_0 = 4,13%

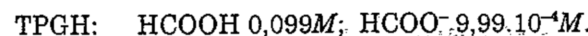
a) α không thay đổi; b) α = 0,018%; c) α = 11,4%



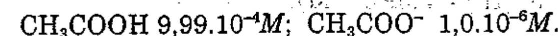
d) $HCOOH + CH_3COO^- \leftrightarrows HCOO^- + CH_3COOH \qquad K = 10^{1,01}$

C^0	0,100	0,0010		
C^0	(0,100–x)	(0,0010–x)	x	x

$$\frac{x^2}{(0,100-x)\,(0,0010-x)} = 10^{1,01} \rightarrow x = 9,99.10^{-4}$$

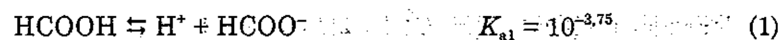


TPGH: HCOOH $0,099M$; $HCOO^-$ $9,99.10^{-4}M$.

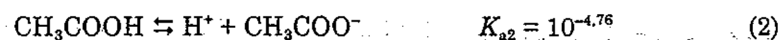


CH_3COOH $9,99.10^{-4}M$; CH_3COO^- $1,0.10^{-6}M$.

Ta có hai cân bằng tương đương:



$$HCOOH \leftrightharpoons H^+ + HCOO^- \qquad K_{a1} = 10^{-3,75} \qquad (1)$$



$$CH_3COOH \leftrightharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_{a2} = 10^{-4,76} \qquad (2)$$

Áp dụng ĐKP cho (1) và (2) ta tính được: $[H^+] = 3{,}65.10^{-3}M$

$$[HCOO^-] = \frac{K_a}{K_a + h} = 0{,}10.\frac{10^{-3,75}}{10^{-3,75} + 3{,}65.10^{-3}} = 4{,}64.10^{-3}M$$

$$\alpha_{HCOOH} = \frac{4{,}64.10^{-3}}{0{,}100} \times 10^2 = 4{,}6\% > \alpha_0$$

2.27. a) $\alpha_{NH_3} = 4{,}2\%$; pH = 10,62.

b) $\alpha = 11{,}4\%$.

2.28. $C_a, C_b >> [H^+], [OH^-]$; $K_a, K_b >> K_w$

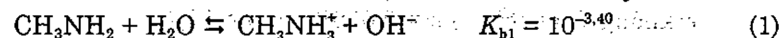
2.29. $C = 0{,}0466M$; $\alpha = 1{,}9\%$.

2.30. 23,3 *ml*.

2.31. a) $10^{-10,71}$; b) 0,014%; c) $6{,}8.10^{-6}\%$.

2.33. a) 1,39; b) 0,043%.

2.34. a) $K_{b1}C(CH_3NH_2) > K_{b2}C((CH_3)_3N)$



$$CH_3NH_2 + H_2O \leftrightharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,40} \qquad (1)$$

Tính theo (1): $[OH^-] = 6{,}11.10^{-3} \rightarrow$ pH = 11,79.

Nếu tính theo ĐKP thì $[H^+] = 1{,}58.10^{-12}$; pH = 11,80.

b) $V_{HCl} = 252{,}5$ *ml*.

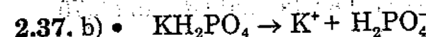
c) Tính theo ĐKP: $h = 4{,}98.10^{-7}M \rightarrow$ pH = 6,31.

2.35. b) pH = 2,25 ($[H^+] = 5{,}59.10^{-3}M$).

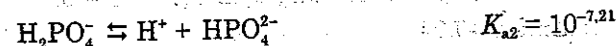
c) $[H_2PO_4^-] = [H^+] = 5{,}59.10^{-3} \rightarrow [H_2PO_4^-] = K_2.\frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+]} = 10^{-7,21}M$

$$[PO_4^{3-}] = K_3.\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = 5{,}28.10^{-18}M.$$

2.36. $C_{PO_4^{3-}} = 0{,}010M$; $[OH^-] = 7{,}39.10^{-3}M$; $[H^+] = 1{,}35.10^{-12}M$; pH = 11,87.



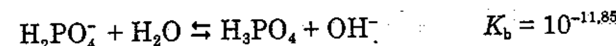
2.37. b) • $KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^-$



$$H_2PO_4^- \leftrightharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-7,21}$$

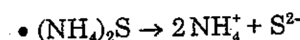


$$HPO_4^{2-} \leftrightharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-12,32}$$

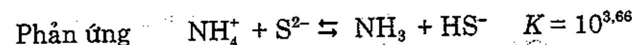


$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_b = 10^{-11,85}$$

$K_{a2} >> K_b \rightarrow [H^+] > [OH^-] \rightarrow$ dung dịch có phản ứng axit.



• $(NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4^+ + S^{2-}$



Phản ứng $\quad NH_4^+ + S^{2-} \leftrightharpoons NH_3 + HS^- \qquad K = 10^{3,66}$



$2C \qquad C$

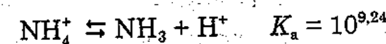


$C \qquad - \qquad C \qquad C$



TPGH: NH_4^+, NH_3, HS^-

So sánh các cân bằng cho, nhận proton trong hệ sẽ thấy cân bằng chủ yếu sẽ là:



$$NH_4^+ \leftrightharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{9,24}$$



$C \qquad C$

ở đây $C_{NH_4^+} = C_{NH_3}$ nên pH = pK_a = 9,24, dung dịch có phản ứng bazơ.



2.40. $\quad NH_4^+ \leftrightharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a$

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} \rightarrow 9,00 = 9,24 + \lg\frac{2}{C_{NH_4^+}}$$

$$\rightarrow C_{NH_4^+} = C_{NH_4Cl} = 0,348 \rightarrow m_{NH_4Cl} = 186\,g$$

Cần 186g NH_4Cl hoà tan trong 1 lít NH_3 2*M*.

2.42. b) $\beta = 0,0576$.

2.43. –pH của hỗn hợp HCOOH 0,200*M* và HCOONa 0,200*M* bằng 3,75.

– thêm 0,010 *mol* HCl vào 1 lít dung dịch đệm: $C_a = 0,21$; $C_b = 0,19$; pH = 3,71; ΔpH = –0,04.

– thêm 0,010 *mol* NaOH vào 1 lít dung dịch đệm: $C_a = 0,19$; $C_b = 0,21$; pH = 3,79; ΔpH = 0,04.

2.44. pH = 1,87.

2.45. $[Zn^{2+}] = 0,050M$; $[ZnOH^+] = 5,5.10^{-3}M$; $[Zn(OH)_3^-] = 2,0.10^{-21}M$; $[Zn_2OH^{3+}] = 5,0.10^{-9}M$.

Chương 3

3.3. $Cd^{2+} + Cl^- \leftrightarrows CdCl^+$ $\quad \beta_1 = k_1\dfrac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}][Cl^-]}$

$CdCl^+ + Cl^- \leftrightarrows CdCl_2$ $\quad k_2 = \dfrac{[CdCl_2]}{[CdCl^+][Cl^-]}$; $\beta = \dfrac{[CdCl_2]}{[Cd^{2+}][Cl^-]^2}$

$CdCl_2 + Cl^- \leftrightarrows CdCl_3^-$ $\quad k_3 = \dfrac{[CdCl_3^-]}{[CdCl_2[Cl^-]}$; $\beta_3 = \dfrac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}][Cl^-]^3}$

$CdCl_3^- + Cl^- \leftrightarrows CdCl_4^{2-}$ $\quad k_4 = \dfrac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}[Cl^-]^4}$; $\beta_4 = \dfrac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][Cl^-]^4}$

3.7. a) $HgCl_2 \leftrightarrows Hg^{2+} + 2Cl^-$ $\quad \beta_2^{-1} = 10^{-12,78}$

$Hg^{2+} + Cl^- \leftrightarrows HgCl^+$ $\quad \beta_1 = 10^{5,27}$

$HgCl_2 \leftrightarrows HgCl^+ + Cl^-$ $\quad K(1) = \beta_1\beta_2^{-1} = 10^{-7,51}$ (1)

$K(2) = \beta_1^{-1} = 10^{-5,27}$

$K(3) = \beta_3 = 10^{13,92}$

$K(4) = k_4 = \beta_4\beta_3^{-1} = 10$

3.8. $K(1) = \beta_2^{-1} = 10^{-3,32}.10^{-3,92} = 10^{-7,24}$; hằng số không bền chung

$K(2) = k_1^{-1} = 10^{-3,32}$; hằng số không bền nấc 2

$K(3) = \beta_2 = 10^{7,24}$; hằng số tạo thành tổng hợp.

b) $[Ag(NH_3)^+] = 1,05.10^{-5}M$; $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,0435M$; $C_{NH_3} = 0,587M$; $C_{Ag^+} = 0,0435M$.

3.9 a) pH giảm, sự tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} giảm, hiệu suất tạo phức tăng.

b) pH giảm, hiệu suất tạo phức giảm vì NH_3 bị proton hoá mạnh.

c) pH giảm mạnh thì hiệu suất tạo phức giảm vì F^- bị proton hoá mạnh; ở pH rất cao sự tạo phức giảm vì Al^{3+} tạo phức hiđroxo mạnh.

d) pH giảm, hiệu suất giảm do CN^- bị proton hoá mạnh.

3.10. $[FeSCN^{2+}] = 9,9.10^{-4}M > 7,0.10^{-6}M \rightarrow$ dung dịch có màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$.

3.11. c) $K_1 = \beta_2\beta_3^{-1} = 10^{-4,49}$; $K_2 = \beta_1\beta_2^{-1} = 10^{-6,32}$; $K_3 = \beta_1^{-1} = 10^{-7,52}$;

d) $[Ni(En)_3^{2+}] = 1,0.10^{-3}M$; $[Ni(En)_2^{2+}] = 3,25.10^{-8}M$; $[NiEn^{2+}] = 1,56.10^{-14}M$;

3.12. $[Cl^-] \approx C_{Cl^-} = 0,80M$; $[Cd^{2+}] = 6,75.10^{-6}M$.

$[CdCl^+] = 4,81.10^{-4}M$; $[CdCl_2] = 1,34.10^{-3}M$; $[CdCl_3^-] = 7,57.10^{-4}M$; $[CdCl_4^{2-}] = 1,21.10^{-4}M$.

3.13. $C_{Cl^-} < C_{Hg^{2+}} \rightarrow$ coi $[Hg^{2+}] \approx C_{Hg^{2+}} = 0,050M$; $\beta_1 \ll \beta_2 \approx \beta_3 \approx \beta_4$

coi các phức tồn tại chủ yếu: $HgCl^+$; $HgCl_2$

Từ $C_{Cl^-} = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2[HgCl_2]$ ta tìm được:

$[Cl^-] = 1,00.\ 10^{-10}M$; $[HgCl^+] = 9,98.10^{-5}M$; $[HgCl_2] = 5,0.10^{-8}M$;

$[HgCl_3^-] = 5,0.10^{-17}M$; $[HgCl_4^-] = 2,00.10^{-26}M$.

3.14. a) $K = 10^{23,07}$; b) $K = 2,75$; c) $K = 10^{8,6}$; d) $\lg K = -19,92$; g) $K = 10^{11,82}$.

3.15. $\beta' = \beta\alpha_M.\alpha_L$

Với $\alpha_M = \dfrac{1}{1 + {}^*\beta_1 h^{-1}}$ $(h = [H^+])$

$$\alpha_L = \left(1 + \frac{K_{b1}}{K_w}h + \frac{K_{b1}K_{b2}}{K_w^2}h^2\right)^{-1}$$

3.16. a) $\beta' = 10^{2,49}$ $(\alpha_L = 0,98;\ \alpha_M = 1)$

b) $[M^{2+}] = 0,0164M$; $[L^{2-}] = 0,0161M$; $[MOH^+] = 1,04.10^{-9}M$;

$[HL^-] = 3,21.10^{-4}M$; $[H_2L] = 5,71.10^{-9}M$; $[ML] = 0,0836M$;

3.17. $\beta' = 10^{17,02}$ $(\alpha_{Ni} = 0,465;\ \alpha_{En} = 0,105)$

3.18. a) $\beta' = 1,97.10^{21}$ $(\alpha_{CN^-} = 0,309;\ \alpha_{Ni^{2+}} = 3,84.10^{-9})$

b) $[Ni^{2+}] = 2,05.10^{-29}M$; $[Ni(CN)_4^{2-}] = 1,0.10^{-3}M$; $[CN^-] = 0,0306M$;

$[Ni(NH_3)_6^{2+}] = 4,2.10^{-21}M$; $[Ni(NH_3)_5^{2+}] = 4,5.10^{-21}M$;

$[Ni(NH_3)_4^{2+}] = 9,6.10^{-22}M$; $[Ni(NH_3)_3^{2+}] = 7,3.10^{-23}M$;

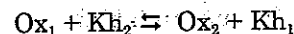
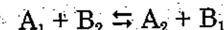
$[Ni(NH_3)_2^{2+}] = 1,6.10^{-24}M$; $[Ni(NH_3)^{2+}] = 1,1.10^{-26}M$;

$[NiOH^+] = 2,4.10^{-29}M$.

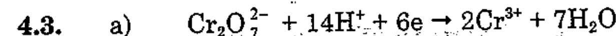
3.20. Dùng KCN để che Ag^+.

Chương 4

4.2.

Phản ứng oxi hoá – khử	*Phản ứng axit – bazơ*
– Chuyển nhượng electron	– Chuyển nhượng proton
– Phản ứng giữa hai cặp Ox/Kh	– Phản ứng giữa 2 cặp A/B
 $Ox_1 + Kh_2 \rightleftarrows Ox_2 + Kh_1$	 $A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$
– Dạng oxi hoá càng mạnh, dạng khử liên hợp càng yếu.	– Dạng axit càng mạnh, dạng bazơ liên hợp càng yếu.
– Phản ứng xảy ra giữa dạng oxi hoá mạnh với dạng khử mạnh để tạo ra dạng oxi hoá và khử yếu hơn.	– Phản ứng xảy ra giữa một axit mạnh với một bazơ mạnh để tạo ra dạng axit và bazơ yếu hơn.

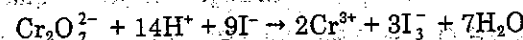
4.3. a)



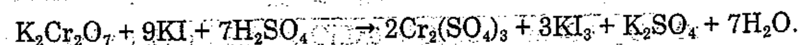
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$



$3\ |\ 3I^- \rightarrow I_3^- + 2e$

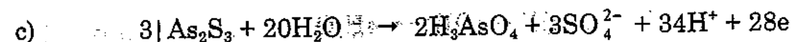


$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$

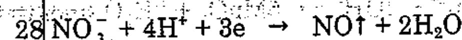


$K_2Cr_2O_7 + 9KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3KI_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$.

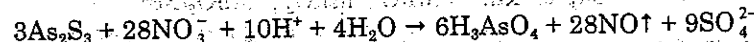
c)



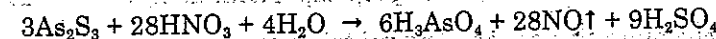
$3\ |\ As_2S_3 + 20H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3SO_4^{2-} + 34H^+ + 28e$



$28\ |\ NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$

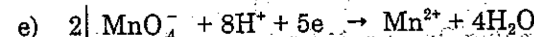


$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 10H^+ + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 28NO\uparrow + 9SO_4^{2-}$

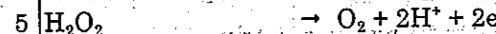


$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 28NO\uparrow + 9H_2SO_4$

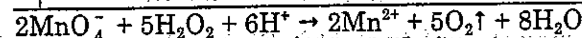
e)



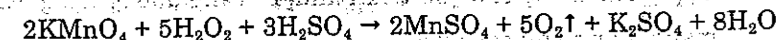
$2\ |\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$



$5\ |\ H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e$

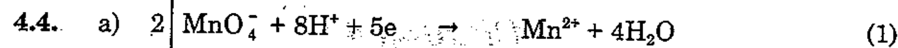


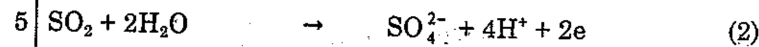
$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$



$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + K_2SO_4 + 8H_2O$

4.4. a)

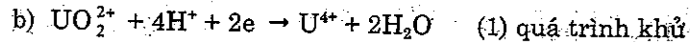

$$2 \,|\, MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (1)$$

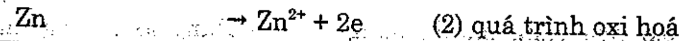

$$5 \,|\, SO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \quad (2)$$

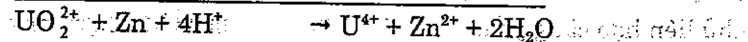

$$2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HSO_4^- + SO_4^{2-}$$

(1): quá trình khử; (2): quá trình oxi hoá;

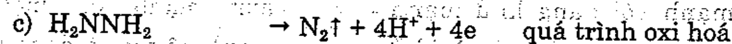
Cặp oxi hoá/ khử: MnO_4^-/Mn^{2+}; SO_4^{2-}/SO_2

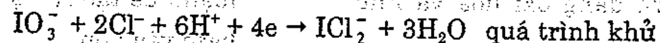

b) $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$ (1) quá trình khử

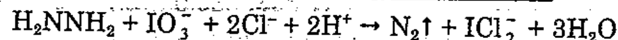

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (2) quá trình oxi hoá


$UO_2^{2+} + Zn + 4H^+ \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+} + 2H_2O$

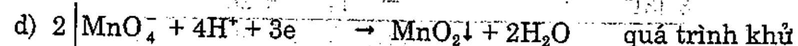
Cặp ox/kh: UO_2^{2+}/U^{4+}; Zn^{2+}/Zn

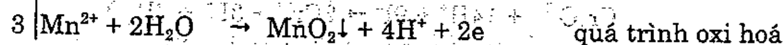

c) $H_2NNH_2 \rightarrow N_2\uparrow + 4H^+ + 4e$ quá trình oxi hoá

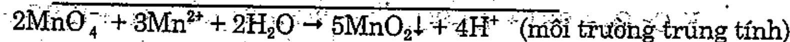

$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e \rightarrow ICl_2^- + 3H_2O$ quá trình khử


$H_2NNH_2 + IO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow N_2\uparrow + ICl_2^- + 3H_2O$

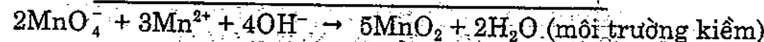
Cặp ox/kh: N_2/H_2NNH_2; IO_3^-/ICl_2^-


d) $2 \,|\, MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O$ quá trình khử


$3 \,|\, Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e$ quá trình oxi hoá


$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$ (môi trường trung tính)


$4H^+ + 4OH^- \rightarrow 4H_2O$


$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O$ (môi trường kiềm)

Cặp ox/kh: MnO_4^-/MnO_2; MnO_2/Mn^{2+}

4.5. Thế điện cực đo được khi ghép cặp Ox/kh đóng vai trò catot với điện cực hiđro tiêu chuẩn đóng vai trò anot.

Ở catot luôn có phản ứng Ox + ne ⇆ Kh (quá trình khử) vì vậy thế điện cực đặc trưng cho quá trình khử.

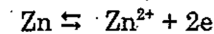
$E^0_{Ox/Kh}$ đặc trưng cho quá trình khử. E^0 càng dương dạng oxi hoá càng mạnh, dạng khử càng yếu.

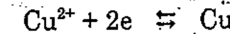
4.6. *Anot*: điện cực tại đó xảy ra quá trình oxi hoá.

Catot: điện cực tại đó xảy ra quá trình khử.

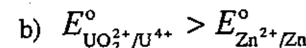
Ví dụ: Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu

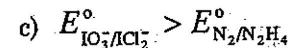
(anot) (catot)

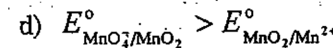

$Zn \leftrightarrows Zn^{2+} + 2e$


$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrows Cu$

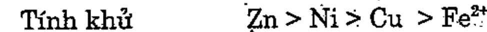

4.7. a) $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E^o_{SO_4^{2-}/SO_2}$;

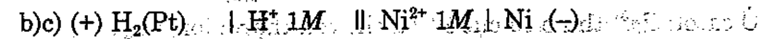

b) $E^o_{UO_2^{2+}/U^{4+}} > E^o_{Zn^{2+}/Zn}$


c) $E^o_{IO_3^-/ICl_2^-} > E^o_{N_2/N_2H_4}$

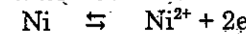

d) $E^o_{MnO_4^-/MnO_2} > E^o_{MnO_2/Mn^{2+}}$

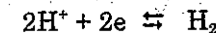

4.8. a) Tính oxi hoá: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$

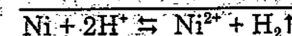

Tính khử $Zn > Ni > Cu > Fe^{2+}$

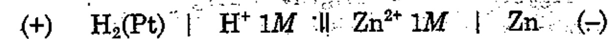

b)c) (+) $H_2(Pt)$ | H^+ 1*M* || Ni^{2+} 1*M* | Ni (–)

p = 1*atm*

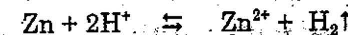

$Ni \leftrightarrows Ni^{2+} + 2e$

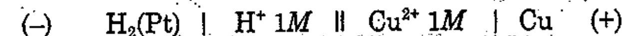

$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2$


$Ni + 2H^+ \leftrightarrows Ni^{2+} + H_2\uparrow$

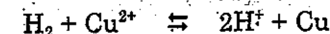

(+) $H_2(Pt)$ | H^+ 1*M* || Zn^{2+} 1*M* | Zn (–)

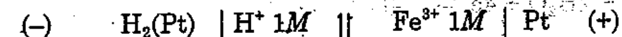
p = 1*atm*

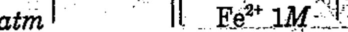

$Zn + 2H^+ \leftrightarrows Zn^{2+} + H_2\uparrow$

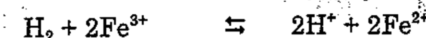

(–) $H_2(Pt)$ | H^+ 1*M* || Cu^{2+} 1*M* | Cu (+)

p = 1*atm*


$H_2 + Cu^{2+} \leftrightarrows 2H^+ + Cu$


(–) $H_2(Pt)$ | H^+ 1*M* || Fe^{3+} 1*M* | Pt (+)


p = 1*atm* Fe^{2+} 1*M*


$H_2 + 2Fe^{3+} \leftrightarrows 2H^+ + 2Fe^{2+}$

4.9. a) $E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ → phản ứng: $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$

d) $E^{o}_{Cl_2/2Cl^-} > E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ → phản ứng: $Cl_2 + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + Fe^{3+}$

b) $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ → không có phản ứng giữa Fe^{3+} và Mn^{2+}

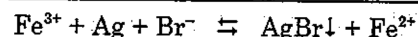
c) 2 chất oxi hoá Fe^{3+} và MnO_4^- không phản ứng.

4.10. Ag | AgBr, Br^- ‖ Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt

a)


$$Ag + Br^- \leftrightarrows AgBr\downarrow + e$$


$$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$$


$$Fe^{3+} + Ag + Br^- \leftrightarrows AgBr\downarrow + Fe^{2+}$$

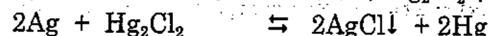
$$E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^{o}_{AgBr/Ag}$$

b) Ở anot: e chuyển từ cực Ag vào dây dẫn sang cực Pt, ion Ag^+ chuyển vào dung dịch.

Ở catot: Fe^{3+} thu e từ cực Pt và chuyển thành ion Fe^{2+}.

Trong cầu muối: ion Cl^- di chuyển đến phía dung dịch Br^- ion K^+ di chuyển theo chiều ngược lại.

4.11. Ag | AgCl, Cl^- 1*M* ‖ KCl bão hoà | Hg_2Cl_2 | Hg


$$2Ag + Hg_2Cl_2 \leftrightarrows 2AgCl\downarrow + 2Hg$$

$$E^{o}_{pin} = E_{Hg_2Cl_2/2Hg} - E^{o}_{AgCl/Ag} = 0{,}022V$$

4.12. a) $Zn(CN)_4^{2-} + 2e \leftrightarrows Zn + 4CN^-$

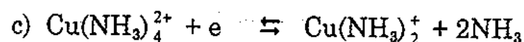
$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{2}\lg\frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4}$$

b)


$$O_2\uparrow + 2H_2O + 4e \leftrightarrows 4OH^-$$

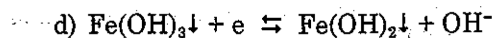
$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{4}\lg\frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}$$

c)


$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e \leftrightarrows Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$$

$$E = E^0 + 0{,}0592\lg\frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^+][NH_3]^2}$$

d)


$$Fe(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$$

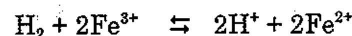
$$E = E^0 + 0{,}0592\lg\frac{1}{[OH^-]}$$

4.13. a) 0,290*V*.

b) 0,0365*V*.

c) 0,298*V*.

4.14. $E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{2H^+/H_2} = 0{,}712 + 0{,}178 = 0{,}890V$


$$H_2 + 2Fe^{3+} \leftrightarrows 2H^+ + 2Fe^{2+}$$

4.15. $K = 2{,}97$.

4.16. a) $-0{,}0363V$.

b) $-0{,}138\ V$.

4.17. a) catot; $E_{pin} = 0{,}621V$.

b) catot; $E_{pin} = 0{,}758V$.

c) anot; $E_{pin} = -0{,}378V$ ($\lg\beta_2 = 21{,}10$).

4.18. a) 4.17b: E_{pin} giảm do $[Fe^{3+}]$ giảm; 4.17a: E_{pin} giảm do $[Ag^+]$ giảm.

b) Cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} → cặp $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$; $E^{o}_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} \ll E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

4.19. a) b) có ion H^+ trực tiếp tham gia phản ứng; $[H^+]$ tăng, *E* tăng.

c) có tạo phức hiđroxo của Cu^{2+}, pH tăng, $[Cu^{2+}]$ giảm, *E* giảm.

d) pH tăng $[Cl_2]$ giảm, *E* giảm.

4.20. a) $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1{,}19V > E^{o}_{Br_2/2Br^-}(1{,}065V)$: có phản ứng (không mạnh vì ΔE nhỏ).

b) $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 0{,}847V < E^{o}_{Br_2/2Br^-}$: không có phản ứng.

4.21. Để oxi hoá ≥ 99% Br^-: $E > 1{,}25V$

Để oxi hoá ≤ 1% Cl^-: $E < 1{,}32V$

$E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ phụ thuộc pH: $E = 1,51V - 0,095pH$ →

Điều kiện pH: $2 \le pH \le 2,7$

4.22. a) $E^o_{Ag(CN)_2^-/Ag} = -0,450V$ ($\lg\beta_2 = 21,1$).

b) • $E_{Ag^+/Ag}$ ít thay đổi theo pH trong vùng axit yếu. Chỉ ở pH rất cao thì E giảm do $[Ag^+]$ giảm vì có sự tạo phức hiđroxo hoặc có kết tủa Ag_2O.

• $E_{Ag(CN)_2^-/Ag}$ không phụ thuộc pH (ở pH > 10); khi pH giảm thì E tăng mạnh do CN^- bị proton hoá và sau đó là sự phân huỷ phức $Ag(CN)_2^-$.

4.23. a) $[Ag(CN)_2^-] = 5,0.10^{-4}M$; $[CN^-] = 7,77.10^{-2}M$;
$[OH^-] = [HCN] = 1,31.10^{-3}M$; $[Ag^+] = 6,58.10^{-23}M$.

b) $E_{pin} = E_{AgCl/Ag} - E_{Ag(CN)_2^-/Ag} = 0,459V + 0,514V = 0,973V$.

4.24. Do $E^o_{Cu^{2+}/CuI\downarrow} = 0,86V > E^o_{I_3^-/3I^-}$

4.25. $[Cu^{2+}] = 5,00.10^{-4}M$; $[Ag^+] = 3,50.10^{-10}M$.

4.26. a) 1,516V.

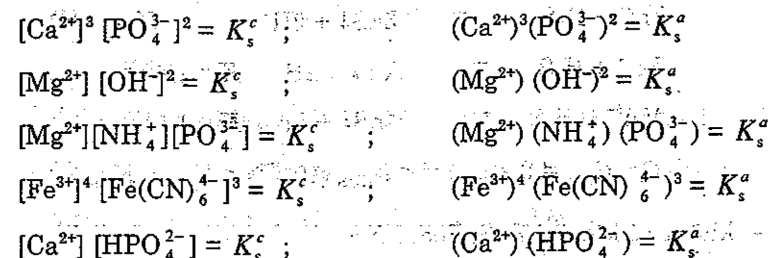
b) $[BrO_3^-] = 8,0.10^{-25}M$; $[Br_2] = 0,03M$; $[Br^-] = 0,020M$;
$[H^+] = 0,040M$.

4.27. $K = 10^{21,1}$, phản ứng xảy ra hoàn toàn; $C_{Ag^+} = C_{Ag(NH_3)_2^+} = 9,3.10^{-4}M$.

4.28. $K' = 10^{11,0}$.

Chương 5

5.2. Biểu thức tích số tan nồng độ K_s^c; Biểu thức tích số tan nhiệt động K_s^a:


$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = K_s^c$; $(Ca^{2+})^3(PO_4^{3-})^2 = K_s^a$

$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = K_s^c$; $(Mg^{2+})(OH^-)^2 = K_s^a$

$[Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = K_s^c$; $(Mg^{2+})(NH_4^+)(PO_4^{3-}) = K_s^a$

$[Fe^{3+}]^4[Fe(CN)_6^{4-}]^3 = K_s^c$; $(Fe^{3+})^4(Fe(CN)_6^{4-})^3 = K_s^a$

$[Ca^{2+}][HPO_4^{2-}] = K_s^c$; $(Ca^{2+})(HPO_4^{2-}) = K_s^a$

5.3. a) $K_s^c = 5,32.10^{-6}$ (mol/l)^3;

b) $I = 3,3.10^{-2}$; $f_I = 0,84$; $f_{II} = 0,51$; $K_s^a = 1,9.10^{-6}$ (mol/l)^3.

5.4. a) $K_s^c = 1,23.10^{-15}$ ($S = 1,5.10^{-3}M$).

b) $S = 6,5.10^{-4}M$; S giảm do có A^+ dư.

c) $C_{B^+} << S$ → B^+ không ảnh hưởng đến độ tan → $S = 1,5.10^{-3}M$.

5.5. a) S giảm; b) S giảm; c) tăng; d) S tăng; e) S tăng.

5.6. a) $1,1.10^{-11}M$ b) $2,2.10^{-11}M$.

5.7. $[Ca^{2+}] = S = \sqrt{10^{-8,35}} = 6,68.10^{-5}M$.

5.8. $C_{Ba^{2+}}.C_{SO_4^{2-}} = 0,025.\dfrac{6,68.10^{-5}}{2} < K_{s(CaSO_4)}$ → không có kết tủa xuất hiện.

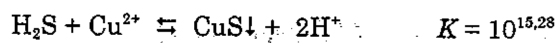
5.9. $C_{Ba^{2+}}.C_{CrO_4^{2-}} = 6.10^{-3}.4.10^{-2} >> K_s(10^{-9,93})$ → có kết tủa $BaCrO_4$.

5.10. $C_{SO_4^{2-}}.C_{Pb^{2+}} = 6,18.10^{-3}.10^{-2} > K_s(10^{-7,66})$ → có kết tủa $PbSO_4$.

5.11. $C_{Ca^{2+}}.C_{C_2O_4^{2-}} = 4.10^{-3}.10^{-4,27} > K_s(10^{-8,75})$ → có kết tủa CaC_2O_4.

5.12. $0,099M$.

5.13.
$$H_2S + 2Fe^{3+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+ \quad K = 10^{21,13}$$
0,010 0,20
– 0,21



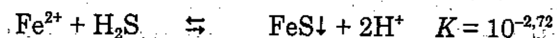
$$H_2S + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS\downarrow + 2H^+ \qquad K = 10^{15,28}$$

0,01   0,21

–   0,23



$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow + 2H^+ \qquad K = 10^{1,68}$$



$$Fe^{2+} + H_2S \rightleftharpoons FeS\downarrow + 2H^+ \qquad K = 10^{-2,72}$$



$$Mn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons MnS\downarrow + 2H^+ \qquad K = 10^{-10,32}$$

$$C_{S^{2-}}.C_{Zn^{2+}} = 2,27.10^{-22} < K_{sZnS}\ (10^{-21,6}) < K_{sFeS} < K_{sMnS}$$

→ không có kết tủa ZnS, FeS, MnS.

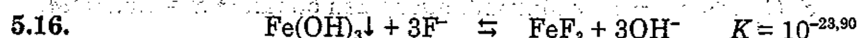
Hiện tượng: chỉ có kết tủa CuS màu đen và khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}.

5.14. – Có kết tủa CuS↓

– Bắt đầu có kết tủa ZnS $\left(C_{Zn^{2+}}.C_{S^{2-}} = 7,5.10^{-22} > K_s(10^{-21,6})\right)$.

5.15. $K_s' = 3,10.10^{-4}$; $S = 0,0176M$.

5.16.



$$Fe(OH)_3\downarrow + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 + 3OH^- \qquad K = 10^{-23,90}$$

C 1,0 10^{-2}

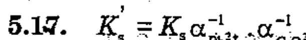
[ ] $(1 - 3x)$ x $(10^{-2} + 3x)$

→ $[F^-] = 1,0M$; $[OH^-] = 1,0.10^{-2}M$; $[FeF_3] = x = 10^{-17,9}$

$K_s' = K_s\alpha^{-1}_{Fe^{3+}}$; $\alpha_{Fe^{3+}} = 10^{-13,10}$

→ $K_s' = 10^{-23,90}$ → $S' = 10^{-17,9} = 1,26.10^{-18}M$.

pH = 12,0.



5.17. $K_s' = K_s\alpha^{-1}_{Pb^{2+}}.\alpha^{-1}_{CrO_4^{2-}}$

$$\alpha_{Pb^{2+}} = \frac{1}{1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + \beta[CH_3COO^-] + \beta_2[CH_3COO^-]^2}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{-7,8}.10^5 + 10^{2,52}.0,635 + 10^{4,08}.0,635^2} = 1,98.10^{-4}$$

$$\alpha_{CrO_4^{2-}} = \frac{K_a}{K_a + h} = \frac{10^{-6,5}}{10^{-6,5} + 10^{-5}} = 0,0306$$

$$K_s' = 10^{-13,7}.\frac{1}{1,98.10^{-4}}.\frac{1}{0,0306} = 3,29.10^{-9};\ S = 5,7.10^{-5}$$

5.18. – Kết tủa $BaSO_4$ xuất hiện trước.

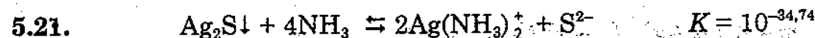
– Khi kết tủa $CaSO_4$ bắt đầu xuất hiện thì $[Ba^{2+}] = 4,57.10^{-7}M$.

– Chỉ có thể làm kết tủa hoàn toàn $BaSO_4$. Không thể có kết tủa hoàn toàn $CaSO_4$ vì $C_{SO_4^{2-}}$ phải lớn hơn $24M$!

5.19. $S_{Al(OH)_3} = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [AlO_2^-] + 2[Al_2(OH)_2] \approx [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}]$ $= 5,98.10^{-3}M$.

5.20. $[Cd^{2+}] = \dfrac{K_s}{[OH^-]^2} = 2,82.10^{-4}M$

$$S = [Cd^{2+}]\,(1 + {}^*\beta_1 h^{-1} + 2{}^*\beta_{12}h^{-1}[Cd^{2+}] + \sum_{n=1}^{4}\beta_n[NH_3]^n) = 2,56.10^{-3}M.$$



5.21. $Ag_2S\downarrow + 4NH_3 \rightleftharpoons 2Ag(NH_3)_2^+ + S^{2-} \qquad K = 10^{-34,74}$

→ $S = 1,66.10^{-12}M$.

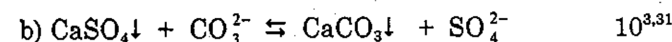
5.22. Độ tan được tính theo $S = [Zn^{2+}] = C_{S^{2-}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$

suy ra $S = \sqrt{K_s.\dfrac{h^2}{K_1K_2}}$ với $h = \sqrt{K_a.C_{CH_3COOH}} = 10^{-2,38}$ tính được

$S = 6,0.10^{-4}M$.

5.23. $S = 3,0.10^{-4}M$ (tính có kể đến hằng số Henri đối với NO).

5.25. a) Có sự chuyển hoàn toàn kết tủa $CaSO_4$ thành kết tủa $CaCO_3$



b) $CaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \qquad 10^{3,31}$

TPGH: $CaCO_3\downarrow$; CO_3^{2-} 0,265M; SO_4^{2-} 0,735M ; Ca^{2+} $1,68.10^{-8}M$.

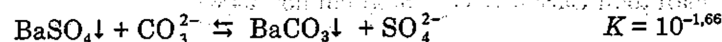
– Lọc tách ↓, trộn 1*ml* dung dịch bão hoà với 1*ml* dung dịch $H_2C_2O_4$, có phản ứng giữa CO_3^{2-} và $H_2C_2O_4$.

TPGH: $C_2O_4^{2-}$ 0,050*M* ; CO_3^{2-} 0,0825*M* ; HCO_3^- 0,10*M*.

$pH = 9,84 \rightarrow C_{C_2O_4^{2-}} = 0,050M$

$C_{Ca^{2+}}.C_{C_2O_4^{2-}} = 8,4.10^{-8}.0,05 < K_{sCaC_2O_4} (10^{-8,75}) \rightarrow$ không có kết tủa CaC_2O_4.

5.26. a) Có sự chuyển một phần kết tủa $BaSO_4$ thành $BaCO_3$



$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \leftrightarrows BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$ $\qquad K = 10^{-1,66}$

% $BaSO_4$ bị chuyển thành $BaCO_3$: ≈ 5,0%.

b) $C_{Ba^{2+}}.C_{CrO_4^{2-}} \approx 1,3.10^{-9} > K_s\ (1,2.10^{-10})$: bắt đầu xuất hiện kết tủa $BaCrO_4$.

5.28. a) $mAs_2S_3.nHS^-, (n-x)H^+ \vdots xH^+$

b) $mFe(OH)_3.nOH^-, (n-x)Na^+ \vdots xNa^+$

c) $mAgCl.n\ Ag^+, (n-x)\ NO_3^- \vdots xNO_3^-$.

5.29. Dùng chất điện li với nồng độ thích hợp.

5.30. – Do rửa bằng nước (hoặc dung môi)

– Rửa bằng dung dịch chất điện li.

Chương 6

6.1. Hai dung môi không (hoặc rất ít) hoà tan vào nhau. Thường phải là một dung môi không phân cực và một dung môi có phân cực.

6.2. Chỉ có phân tử trung hoà điện mới tan được vào dung môi không phân cực. Do đó, chỉ có $Fe(SCN)_3$ bị chiết.

6.3. K_D là hằng số cân bằng của biểu thức ĐLTDKL viết cho cân bằng phân bố giữa hai dung môi (không trộn lẫn);

D là hằng số cân bằng điều kiện:

$$(K_D)_A = \frac{[A]_o}{[A]_w}\ ;\ D_A = (K_D')_A = \frac{\sum [A]_o}{\sum [A]_w}$$

6.4. Màu tím của lớp CCl_4 bị nhạt hoặc mất hẳn, do I_2 chuyển trở lại pha nước do tạo phức I_3^-.

6.5. a) $(m_{I_2})_w = 9,2.10^{-4}\,mmol$; $(m_{I_2})_{CCl_4} = 0,03908\,mmol$

b) $n = 5 \rightarrow [I_2]_w = 5.10^{-9}M$.

6.6. a) $V_{C_6H_6} = 3300ml$

b) $n = 5$.

6.7. a) $K_D = 3,26$

b) $D = 2,83$ (pH = 4,0)

c) 23,5%.

6.8. $K_D' = K_{ex}\dfrac{[HQ]^2_{CCl_4}}{[H^+]^2} = \dfrac{2,0.10^4.(0,0250)^2}{(0,500)^2} = 50$

$$\frac{x_n}{x_0} = \frac{1}{1+50,00.\dfrac{10,0}{50,00}} = \frac{1}{11} = 9,1\%$$

6.9. $D = K_D.\dfrac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$

6.10. $D = 33,33$; $\alpha_{H_2A} = 0,20$; $K_D = 167$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Nguyễn Tinh Dung:* ***Hoá học Phân tích, Cân bằng ion trong dung dịch***, NXBGD, Hà Nội; 2000, tái bản 2001, 2002.

2. *Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng:* ***Một số vấn đề chọn lọc của Hoá học tập II***, NXBGD, Hà Nội, 1999; 2004 (tái bản lần thứ năm) trang 86 – 185.

3. *Nguyễn Tinh Dung, Hoàng Nhâm, Trần Quốc Sơn, Phạm Văn Tư:* ***Tài liệu nâng cao và mở rộng kiến thức Hoá học Trung học phổ thông***. Hội Hoá học Việt Nam, NXBGD, Hà Nội 1999, 2002 (tái bản lần thứ hai) trang 77 – 131.

4. *Nguyễn Tinh Dung:* ***Hoá học Phân tích, phần I, Lí thuyết cơ sở (cân bằng ion)***, NXBGD, Hà Nội 1977, tái bản 1981.

5. *Nguyễn Tinh Dung:* ***Bài tập Hoá học Phân tích***, NXBGD, Hà Nội 1982.

6. *Nguyễn Tinh Dung:* ***Hoá học Phân tích, phần III, Các phản ứng ion trong dung dịch nước***, NXBGD, Hà Nội, 2003 (tái bản lần thứ hai).

7. *Nicole Bois, Marie Odile Delcourt, Fouad Chouaib:* ***Equilibres en silution aqueuse et non aqueuse***, Paris, 1998.

8. *Robert de Levie:* ***Principles of quantitative chemical analysis***, The Mc graw – Hill Companies, Inc, N.Y, 1997.

9. *AdonR. Gordus:* ***Theory and Problems of Analytical Chemistry***, Schaum's Outline Series, Mcgraw – Hill. N.Y... 1995.

10. *Christie G. Enke:* ***The Art and Science of Chemical Analysis***, John Wiley & Sons, Inc. N.Y,2000.

11. *Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler:* ***Fundamentals of Analytical Chemistry***, seventh edition, Saunders College Publishing, 1997.

12. *N.P. Kamar:* ***Cân bằng ion đồng thể***, Kharcov, 1983 (Nga).

13. *N.P. Kamar:* ***Cân bằng ion dị thể***, Kharcov, 1984 (Nga).

14. *A.A. Bugaevski:* ***Đánh giá gần đúng thành phần cân bằng của các dung dịch***, Kharcov, tập 1, 1996; tập 2, 1998 (Nga).

15. *Nguyễn Tinh Dung:* ***Hoá học Phân tích, phần III, Các phương pháp định lượng hoá học***, NXBGD, Hà Nội, 2002.